ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 MARS 1932.

PRÉSIDENCE DE M. ROBERT BOURGEOIS.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **J. Borcea**, professeur de l'Université de Jassy, qui assiste à la séance.

MARÉES DYNAMIQUES. — *Les latitudes critiques.* Note de M. **Marcel Brillouin**.

1. On rencontre dans le développement de la théorie dynamique des marées, avec les hypothèses de Laplace, une difficulté apparente qui a donné lieu, de la part de Poincaré, à des développements étendus, et pas très clairs, qui me paraissent tout à fait inutiles. Reprenant la théorie à ses débuts, je vais montrer qu'en réalité la difficulté est illusoire.

Notations :

ω, vitesse de rotation de la Terre ;
R, rayon de la Terre ;
g, intensité de la pesanteur ;
α, longitude vers l'Est ;
μ, sinus de la latitude vers le Nord ;
h, profondeur de l'Océan (fonction de μ et α) ;
ζ, soulèvement de l'Océan ;
$\bar{\zeta}$, soulèvement *statique*, que produirait l'astre perturbateur ;
ζ^*, soulèvement que produirait l'attraction newtonienne du soulèvement réel à la surface du globe ;
G, constante de la gravitation universelle.

On a entre ζ_1 au point μ_1, α_1, et $\zeta^\star$ au point μ, α, la relation

$$g\zeta^\star = \int\int G\rho_{aq}\frac{\zeta_1 R^2\, d\mu_1\, d\alpha_1}{D}, \tag{1}$$

où D est la longueur de la corde qui mesure la distance du point R, μ_1, α_1 au point R, μ, α. ρ_{aq} densité de l'eau de mer.

Posons enfin à la surface libre, où la pression atmosphérique est regardée comme constante,

$$\zeta' = \zeta - \bar{\zeta} - \zeta^\star. \tag{2}$$

Avec ces notations, les équations de la théorie de Laplace sont :

$$\text{(I)}\quad \begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial t} + 2\omega\mu v = -\dfrac{g}{R}\sqrt{1-\mu^2}\,\dfrac{\partial \zeta'}{\partial \mu}, \\ \dfrac{\partial v}{\partial t} - 2\omega\mu u = -\dfrac{g}{R}\,\dfrac{1}{\sqrt{1-\mu^2}}\,\dfrac{\partial \zeta'}{\partial \alpha}, \end{cases}$$

$$\text{(II)}\quad R\frac{\partial \zeta}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mu}\left(h\sqrt{1-\mu^2}\,u\right) + \frac{1}{\sqrt{1-\mu^2}}\frac{\partial}{\partial \alpha}(hv) = 0.$$

2. Considérons maintenant les mouvements périodiques, et regardons u, v, les ζ, comme les amplitudes complexes, avec le facteur commun $e^{i\theta t}$, où $\theta = 2\pi/T$ est donné par l'action de l'astre perturbateur, ou bien correspond à une oscillation propre si $\bar{\zeta}$ est nul.

Les équations prennent la forme

$$\text{(I')}\quad \begin{cases} i\theta u + 2\omega\mu v = -\dfrac{g}{R}\sqrt{1-\mu^2}\,\dfrac{\partial \zeta'}{\partial \mu}, \\ i\theta v - 2\omega\mu u = -\dfrac{g}{R}\,\dfrac{1}{\sqrt{1-\mu^2}}\,\dfrac{\partial \zeta'}{\partial \alpha}, \end{cases}$$

$$\text{(II')}\quad i\theta R\zeta + \frac{\partial}{\partial \mu}\left(h\sqrt{1-\mu^2}\,u\right) + \frac{1}{\sqrt{1-\mu^2}}\frac{\partial}{\partial \alpha}(hv) = 0.$$

Des deux équations (I') tirons u et v, portons dans (II'), et chassons les dénominateurs (sans précautions), nous obtenons l'équation intégro-différentielle en ζ' :

$$\text{(III)}\quad \begin{aligned} & i\theta\Theta^2\frac{R^2}{g}(\zeta' + \bar{\zeta} + \zeta^\star) \\ & + \Theta^2\left[i\theta\frac{\partial}{\partial \mu}\left(h(1-\mu^2)\frac{\partial \zeta'}{\partial \mu}\right) + i\theta\frac{1}{(1-\mu^2)}\frac{\partial}{\partial \alpha}\left(h\frac{\partial \zeta'}{\partial \alpha}\right) \right. \\ & \qquad \left. + 2\omega\mu\frac{\partial}{\partial \alpha}\left(h\frac{\partial \zeta'}{\partial \mu} - 2\omega\frac{\partial}{\partial \mu}\left(h\mu\frac{\partial \zeta'}{\partial \alpha}\right)\right) \right] \\ & \qquad + 8\omega^2\mu h\left[i\theta(1-\mu^2)\frac{\partial \zeta'}{\partial \mu} - 2\omega\mu\frac{\partial \zeta'}{\partial \alpha}\right] = 0. \end{aligned}$$

où j'ai posé

$$\Theta^2 = \theta^2 - 4\omega^2\mu^2.$$

3. *Discussion.* — Tant que le facteur Θ^2 n'est pas nul, tout le calcul se poursuit sans aucune inquiétude. Il n'en est plus de même lorsque ce facteur est nul, c'est-à-dire aux latitudes critiques

$$\mu_0 = \pm \frac{\theta}{2\omega}.$$

Alors les équations (I') cessent d'être distinctes. Pour qu'elles soient compatibles, il faut que l'on ait, entre les seconds membres,

$$i\theta(1-\mu^2)\frac{\partial\zeta'}{\partial\mu} = 2\omega\mu\frac{\partial\zeta'}{\partial\alpha}$$

ou

$$\left(\frac{\partial\zeta'}{\partial\mu}\right)_0 = -i\frac{4\omega^2}{4\omega^2-\theta^2}\left(\frac{\partial\zeta'}{\partial\alpha}\right)_0$$

à la latitude critique Nord.

Or, c'est précisément ce à quoi se réduit l'équation générale (III) aux latitudes critiques.

L'équation intégro-différentielle en ζ' prise sous la forme (III) *est partout correcte*, il n'y a pas à s'inquiéter des latitudes critiques. Les considérations compliquées auxquelles Poincaré a eu recours pour éviter toute difficulté relative aux latitudes critiques sont inutiles, me semble-t-il.

C'est d'ailleurs ce qu'on a reconnu — avec moins de simplicité je crois — dans tous les cas particuliers qu'on a traités complètement (Hough, Goldsbrough).

Quels que soient les contours, l'intégration de l'équation (III), qui est du type elliptique, fournira correctement *partout*, le soulèvement

$$\zeta = \zeta' + \bar{\zeta} + \zeta^\star$$

de l'Océan.

4. *Vitesses horizontales.* — Le soulèvement n'est pas tout. Comme son calcul, même en négligeant le terme $\zeta^\star$, est extrêmement pénible, on ne dit habituellement rien des vitesses horizontales u, v qui l'accompagnent.

Ces vitesses sont données sans difficulté par les équations (I') :

$$\Theta^2 u = \frac{g}{R}\left(i\theta\sqrt{1-\mu^2}\frac{\partial\zeta'}{\partial\mu} - \frac{2\omega\mu}{\sqrt{1-\mu^2}}\frac{\partial\zeta'}{\partial\alpha}\right),$$

$$\Theta^2 v = \frac{g}{R}\left(2\omega\mu\sqrt{1-\mu^2}\frac{\partial\zeta'}{\partial\mu} + \frac{i\theta}{\sqrt{1-\mu^2}}\frac{\partial\zeta'}{\partial\alpha}\right),$$

pourvu que Θ^2 ne soit pas nul, c'est-à-dire hors des latitudes critiques.

Mais, aux latitudes critiques, elles ne déterminent plus séparément u et v; l'intégrale ζ' les rend compatibles et l'on a uniquement

$$\text{(IV)} \qquad iu + v = \frac{-1}{\theta}\frac{g}{R}\sqrt{1 - \frac{\theta^2}{4\omega^2}}\left(\frac{\partial\zeta'}{\partial\mu}\right)_0 \qquad \text{(lat. crit. N).}$$

Comment obtenir u et v? Peut-on les tirer de l'intégrale ζ' sans ambiguïté, même aux latitudes critiques? C'est une question que personne ne paraît s'être posée jusqu'à présent.

Rien n'est plus simple. Dérivons par rapport à μ les deux équations (I)! Cette opération fait apparaître $\partial u/\partial\mu$ et $\partial v/\partial\mu$, et fournit en général ces deux dérivées. Mais aux latitudes critiques, les équations ne contiennent plus que la combinaison $i\,\partial u/\partial\mu + \partial v/\partial\mu$, avec la condition de compatibilité

$$\text{(V)} \qquad 2\omega(v - ui) = -\frac{g}{R}\frac{\partial}{\partial\mu}\left(\sqrt{1-\mu^2}\frac{\partial\zeta'}{\partial\mu} + \frac{i}{\sqrt{1-\mu^2}}\frac{\partial\zeta'}{\partial\alpha}\right).$$

Associée à (IV), cette équation achève de déterminer u et v à la latitude critique Nord. On traitera de même la latitude critique Sud.

La même difficulté se résout de la même manière pour toutes les dérivées

$$\frac{\partial^n u}{\partial\mu^n}, \quad \frac{\partial^n v}{\partial\mu^n}, \quad \frac{\partial^{n+p} u}{\partial\mu^n\,\partial\alpha^p}, \quad \frac{\partial^{n+p} v}{\partial\mu^n\,\partial\alpha^p}.$$

Il n'y a donc aucune difficulté théorique aux latitudes critiques.

Toutefois le changement des expressions analytiques de u, v, ... en fonction des dérivées de ζ' exige évidemment des précautions dans le calcul approché des u, v, ... aux latitudes voisines des latitudes critiques.

MICROBIOLOGIE. — *Présence d'une bactérie, analogue aux* Rickettsia, *dans la tunique vaginale des cobayes et des rats, inoculés par voie péritonéale avec des produits non virulents.* Note [1] de MM. **Charles Nicolle** et **Jean Laigret.**

Dans son étude des lésions de la tunique vaginale des cobayes, inoculés avec le virus du typhus mexicain, Hermann Mooser a signalé la présence, à la surface de cette séreuse, de corps bacilliformes qu'il assimile aux *Rikettsia* des cellules de l'intestin des poux infectés de typhus. Ces corps sont ou libres ou englobés dans des mononucléaires; leur nombre y est souvent très grand.

---

[1] Séance du 29 février 1932.

Les constatations de Mooser ont été confirmées par tous ceux qui ont étudié, après lui, la réaction de la tunique vaginale des cobayes, inoculés par voie péritonéale avec le virus mexicain. On a retrouvé des corps identiques chez les cobayes inoculés du virus du typhus de l'Ancien Monde, de celui des rats de Toulon (Marcandier et Pirot) et de celui des rats de Pirée (P. Lépine). Ces corps ne se teignent pas par les colorants ordinaires; pour les mettre en évidence, il faut employer la méthode de Giemsa ou mieux le procédé qui a été imaginé pour eux par R. Castañeda.

Parallèlement à la présence de ces corps, Mooser a montré la haute virulence de l'exsudat de la tunique vaginale. Après lui, H. Zinsser et R. Castañeda ont eu l'idée d'utiliser cette culture locale naturelle pour préparer un vaccin préventif et ils ont cherché, par des moyens ingénieux, à augmenter une source aussi précieuse de virus.

Nous avons abordé la question dans le même esprit. Un fait nous a frappés tout de suite : la variabilité extrême du nombre des corps bacilliformes rencontrés, sans que cette variabilité pût être expliquée par des conditions différentes dans les expériences. Les *Rickettsia* de Mooser se sont montrées tantôt nombreuses, même très nombreuses, tantôt rares, tantôt absentes. Il en a été de même sur des cobayes, inoculés par voie pleurale. Cependant le produit de lavage de la surface des poumons se montre d'une virulence tout aussi grande que l'exsudat vaginal et donne lieu à des passages réguliers de plèvre à plèvre. Par conséquent, aucune relation ne nous paraissait lier le nombre de ces *Rickettsia* et le degré de virulence.

Cherchant à notre tour l'augmentation de la réaction vaginale de façon à obtenir une multiplication plus importante du virus, nous avons été amenés à inoculer dans la cavité péritonéale de nos cobayes du phosphate de chaux, suivant la technique employée par von Deinse pour la mise en évidence rapide de l'infravirus turberculeux.

Deux cobayes inoculés, l'un du virus méxicain, l'autre du tunisien ont reçu le phosphate au deuxième jour de leur fièvre. Sacrifiés le lendemain, ils ont montré une forte réaction vagino-péritonéale avec exsudat séreux et présence de rickettsia : très rares chez le cobaye du virus tunisien, très nombreuses chez celui du mexicain.

Plus tard, d'autres cobayes ont reçu; d'abord le phosphate, 5 à 6 jours ensuite le virus et, le deuxiéme jour de leur fièvre, une nauvelle inoculation de phosphate. Cette dernière provoque une très forte hypothermie, parfois mortelle, et la production d'un épanchement qui peut atteindre 25^{cm^3}. Les *Rickettsia* de Mooser ont été ou absentes ou rares, quel que fût le virus employé.

Variant les conditions des expériences, nous avons obtenu les mèmes et irréguliers résultats.

Nous en étions là de nos recherches quand un des passages par cobayes du virus tunisien manqua. Des deux cobayes témoins, inoculés avec le virus seul, le premier montra une infection douteuse, l'autre ne s'infecta pas. Or les cobayes, inoculés avec un mélange du même cerveau et de phosphate, sacrifiés durant les premiers jours, montraient tous des *Rickettsia* de Mooser, l'un d'eux avec abondance.

Cette singulière constatation nous conduisit alors à chercher la présence des mêmes corps chez des animaux neufs (cobayes ou rats) inoculés avec un mélange de cerveau de cobaye *neuf* et de phosphate et, chez d'autres, inoculés de cerveau normal seul ou de phosphate seul.

1° Mélange cerveau sain broyé et phosphate. — 4 *cobayes.* Sacrifiés aprés 24 heures, 2 montrent des *Rickettsia.*

2° Cerveau sain broyé, seul. — 6 *cobayes :* 2 sacrifiés après 1 jour, néant. 3 sacrifiés après 2 jours, deux négatifs, un positif. 1 après 3 jours, néant. — 3 *rats :* 1 sacrifié après 3 jours, rares *rick.* 1 après 4 jours, *rick* . non rares dans le péritoine, nombreuses dans la vaginale. 1 après 5 jours, *rick.* non rares dans la vaginale.

3° Phosphate seul. — 4 *cobayes :* 2 sacrifiés après 1 jour; chez l'un, *rick.*, rares, chez l'autre (femelle) *rick.* très rares à la surface du péritoine. 1 sacrifié après 2 jours, néant. 1 après 6 jours, néant. — 3 *rats :* 1 sacrifié après 3 jours, *rick.* nombreuses dans la vaginale. 1 après 4 jours (femelle), rares sur le péritoine. 1 après 5 jours, nombreuses.

Ajoutons que l'inoculation au cobaye de l'exsudat péritonéo-vaginal des animaux inoculés avec ces produits s'est montrée inoffensive.

Conclusions. — L'inoculation intra-péritonéale au cobaye et au rat blanc de cerveau de cobaye sain, mélangé ou non, après broyage, avec du phosphate de chaux, et celle de phosphate de chaux seul provoquent la *sortie* (Maurice Nicolle) de petits éléments bacilliformes ressemblant de tous points aux *Rickettsia.* Ils en ont la morphologie, le polymorphisme et les réactions tinctoriales. On les rencontre, sur les frottis de la séreuse (vaginale et péritonéale), le plus souvent à l'état libre, parfois englobés par des mononucléaires. La seule différence avec les *Rickettsia*, telles que les a décrites Mooser, est que nous n'avons jamais observé de cellules qui en fussent *bourrées.* De telles images n'ont été rencontrées par nous qu'exceptionnellement aussi chez nos cobayes, inoculés du virus mexicain de Mooser. Comme dans le cas des animaux inoculés avec ce dernier virus, leur nombre varie d'un animal à l'autre, même si l'on se place dans des conditions d'expériences identiques.

Il ne nous paraît pas douteux qu'il s'agisse de bactéries préexistant dans l'organisme du cobaye et du rat, donc en quelque sorte normales ou mieux

habituées, et que leur sortie et leur développement local soient le résultat de l'inoculation de la matière cérébrale elle-même ou du phosphate de chaux. Nous estimons qu'il est impossible de les distinguer, à l'examen microscopique, des corps rencontrés par Mooser et considérés comme les agents responsables de l'infection des cobayes et des rats, inoculés avec le virus du typhus.

HYDRAULIQUE. — *Sur la similitude des barrages à contractions latérales.* Note [1] de MM. C. Camichel, L. Escande et G. Sabathe.

Dans des expériences antérieures [2], nous avons étudié en détail les conditions d'écoulement et les lois de similitude relatives au déversement sur les barrages à seuil épais, en l'absence de contractions latérales. La technique actuelle, par l'emploi de barrages fixes surmontés de vannes mobiles, multiplie les cas où des piles interviennent dans l'écoulement, en créant des contractions souvent très notables. L'objet de la présente Note est de montrer dans quelle mesure la loi de similitude Reech-Froude s'applique à ces déversoirs à contractions latérales.

La figure 1 donne les dimensions du plus grand modèle, étudié au laboratoire de Banlève ; ce modèle est la reproduction à l'échelle 1/10 d'un barrage en projet. La figure 2 montre l'aspect de l'écoulement et l'importance des contractions, sous une charge de $0^m,75$ au-dessus du seuil. Le débit Q, qui atteignait 2500 lit./sec. sur ce modèle, était mesuré par un déversoir de Bazin sans contractions latérales, monté en série avec le barrage étudié, en amont de celui-ci ; la charge H, au-dessus du seuil, était obtenue en piquant directement la surface de l'eau à 5 mètres en amont du barrage. La courbe (H, Q) correspondante est reproduite sur la figure 3 sur laquelle sont également reportés les résultats déduits des mesures effectuées sur 4 modèles réduits, semblables au précédent, et correspondant aux échelles respectives : 1/29,3, 1/100, 1/150 et 1/300 par application de la loi de similitude de Reech-Froude. La mesure des débits déversant sur les divers modèles réduits se faisait, soit au moyen de déversoirs de Bazin, soit par jaugeage.

On voit, sur la figure 3, que la loi de similitude est très sensiblement véri-

(1) Séance du 29 février 1932.

(2) *Comptes rendus*, **180**, 1925, p. 99 ; **186**, 1928, p. 28 ; **187**, 1928, p. 756.

fiée dans les divers modèles; toutefois, les débits correspondant aux plus petits modèles ont tendance à être relativement plus élevés; ce fait s'explique par la différence des contractions qui sont beaucoup plus notables sur le modèle de Banlève, comme on peut s'en rendre compte par l'examen de la figure 4, sur laquelle sont représentés les profils en travers de la surface libre dans les plans verticaux Δ_1 et Δ_2, relevés d'une part sur le barrage de Banlève et déduits d'autre part, par similitude, des mesures faites sur le modèle au 1/150.

Ces expériences nous ont montré l'existence d'une discontinuité dans l'écoulement sur le barrage. Pour une charge de l'ordre de $0^m,55$, la nappe déversante cesse d'adhérer au parement aval du barrage, un décollement se produit et l'air remonte sous la nappe; les figures 5 et 6 montrent l'aspect de la lame déversante avant et après l'apparition du décollement. L'explication de ce fait réside dans la dépression que la courbure des filets liquides fait naître au sommet du parement aval du barrage déversoir; cette dépression que nous avons mise en évidence et expliquée dans nos études antérieures [1], croît avec la charge commandant l'écoulement; dans le cas des barrages sans contractions latérales, le décollement ne se produit pas parce que la lame déversante empêche l'air d'accéder dans la zone où règne la dépression, à moins que, au moyen d'un tube, ou même simplement par le sillage d'une tige appuyée sur le parement, on mette en communication cette zone avec l'atmosphère; au contraire, par suite de la présence des piles, l'air accède aux deux côtés de la lame, dans le cas de barrages à contractions latérales, et, pour une charge correspondant à une valeur suffisante de la dépression, il est brusquement aspiré sous la nappe. Le phénomène de décollement correspond à une discontinuité, d'ailleurs très faible, dans la valeur du débit qui diminue très légèrement au moment du décollement. Le même phénomène se constate sur les petits modèles, mais pour des charges qui ne sont pas homologues, et qui sont, en valeurs relatives, d'autant plus fortes que le modèle est à plus petite échelle.

On voit, par les résultats précédents, en raison des grandes dimensions utilisées et des rapports élevés de similitude mis en jeu, que l'étude sur modèles réduits des barrages déversoirs à contractions latérales, doit être considérée comme fournissant des résultats pratiquement exacts pour l'évaluation du coefficient de débit de ces ouvrages. Quant à la dépression située

---

[1] *Loc. cit.*

à la partie supérieure du parement aval, et au phénomène de décollement qui en est la conséquence, il convient de remarquer qu'ils résultent du profil défectueux du barrage étudié, et qu'un tracé judicieux du parement permet de les éliminer.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la valeur comparative de divers catalyseurs dans la formation des éthers-sels.* Note de M. **Jean-Baptiste Senderens.**

I. Des recherches faites en commun avec M. Aboulenc [1] nous avaient montré que, dans la préparation de l'éther acétique *par distillation* d'un mélange équimoléculaire d'acide acétique et d'alcool à 95°, l'acide sulfurique pouvait être remplacé, comme catalyseur auxiliaire, par le sulfate d'alumine anhydre et par le bisulfate de potassium.

J'ai repris cette question sous une autre forme et en l'étendant à d'autres catalyseurs. Voici quelques résultats de ces recherches que je poursuis.

II. Le mélange d'une molécule d'acide acétique (60^g) et d'une quantité d'alcool à 95°, renfermant une molécule d'éthanol (46^g), a été additionné de $8^g,2$ d'acide sulfurique à 66°B., soit 1/12e de molécule SO^4H^2, et abandonné à la température ambiante (8 à 10°).

Les proportions d'acide acétique éthérifié ont été :

	Pour 100.
Aussitôt après l'introduction de SO^4H^2	37
Après 20 minutes	48
Après 60 minutes	54,8
Après 2 heures	57,6
Après 24 heures	67,3
Après 9 jours	70

Dans une autre expérience et avec un mélange identique d'acide acétique et d'alcool, les $8^g,2$ d'acide sulfurique ont été remplacés par le double de leur poids (exactement 16^g) de bisulfate de sodium fondu et pulvérisé, renfermant $6^g,5$ d'acide sulfurique non saturé et correspondant à $1/15(SO^4HNa)^2$.

Comme le bisulfate de sodium se ramassait au fond dn ballon, je le disséminais dans le mélange liquide par une forte agitation au moyen d'un moteur électrique.

(1) Senderens et Aboulenc, *Comptes rendus*, 151, 1911, p. 167, et *Ann. Chim.*, 9e série, 18 1923, p. 147.

L'éthérification de l'acide acétique a été :

Après 1 heure........................	16,3 pour 100
Après 2 heures........................	26 »

III. Dans les expériences suivantes le mélange équimoléculaire d'éthanol et d'acide acétique était chauffé à l'ébullition, en présence de catalyseurs, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. Les produits volatils étant constamment ramenés dans la masse on se trouvait toujours en présence du même système :

$$CH^3CO^2H + C^2H^5OH \rightleftharpoons CH^3CO^2C^2H^5 + H^2O.$$

On a eu de la sorte :

Catalyseurs.	Proportion pour 100 d'acide acétique éthérifié : après 10 minutes.	après 20 minutes.	après 60 minutes.
$1/12\,SO^4H^2 = 8^g,2$	70,6	71,15	71,15
$1/12\,PO^4H^3 = 8^g,2$	26,9	38,4	50,4
$1/15\,(SO^4HNa)^2 = 16^g$	61,5	63,9	64,8
$1/15\,(SO^4HK)^2 = 18^g$	37,5	56,7	61
$1/15\,(SO^4)^3Al^2 = 23^g$	36,5	55,7	63,8

IV. J'ai remplacé l'éthanol par un alcool secondaire, le propanol$_2$

$$CH^3.CHOH.CH^3$$

(alcool isopropylique). Porté à l'ébullition en présence des mêmes catalyseurs, un mélange équimoléculaire de cet alcool (60^g) et d'acide acétique (60^g) a donné :

Catalyseurs.	Proportion pour 100 d'acide acétique éthérifié : après 10 minutes.	après 20 minutes.	après 60 minutes.
$1/12\,SO^4H^2$..................	59,2	60	60
$1/15\,(SO^4HNa)^2$..............	51,1	53,8	60
$1/15\,(SO^4HK)^2$...............	7,6	17,4	26,6
$1/15\,(SO^4)^3Al^2$.............	13	27,7	45,6

Avec l'alcool propylique primaire (propanol, $CH^3.CH^2.CH^2OH$) on a eu après 1 heure d'ébullition :

Catalyseurs.	Acide acétique éthérifié
$1/12\,SO^4H^2$..............................	69 pour 100
$1/15\,(SO^4HNa)^2$..........................	68,8 »
$1/15\,(SO^4HK)^2$...........................	64,7 »

Par où l'on voit que le changement d'alcool apporte des différences

notables et parfois assez inattendues dans l'éthérification sous l'influence des divers catalyseurs.

V. Il en est de même lorsqu'on change l'acide en conservant l'alcool comme dans l'exemple suivant du mélange équimoléculaire d'acide propionique, $CH^3.CH^2.CO^2H$ (74^g) et d'éthanol (46^g).

Catalyseurs.	Proportion pour 100 d'acide propionique éthérifié : après 10 minutes.	après 30 minutes.	après 60 minutes.
1/12 SO^4H^2	70,8	72,4	72,4
1/15 $(SO^4HNa)^2$	67,3	69,3	72
1/15 $(SO^4HK)^2$	29,5	49,4	61,6
1/15 $(SO^4)^3Al^2$	40	60,3	69,5

VI. On aurait pu croire que l'action catalytique des bisulfates serait due à leur dédoublement en acide sulfurique et sulfate neutre

$$(SO^4HNa)^2 = SO^4H^2 + SO^4Na^2.$$

Dans cette hypothèse j'avais pris des doses de bisulfate (16^g et 18^g) où la proportion d'acide non saturé, $6^g,5$ se rapprochait de $8^g,2$ d'acide sulfurique employé seul.

Les faits suivants ne sont pas favorables à cette manière de voir :

1° Les rendements en éther sont sensiblement les mêmes avec 10^g et même avec 7^g de bisulfates qu'avec 16^g ou 18^g;

2° A la fin de chaque opération les gâteaux résiduels de bisulfates ont une acidité qui ne diffère guère de celle du début ;

3° Ces gâteaux résiduels peuvent servir de catalyseurs pour une série d'éthérifications comme dans l'exemple suivant où 7^g de bisulfate de sodium ont éthérifié le mélange équimoléculaire 3 fois renouvelé d'acide acétique et de propanol $CH^3.CH^2.CH^2OH$.

Propanol et acide acétique.	Catalyseurs.	Acide acétique éthérifié pour 100.
Premier mélange	$SO^4HNa = 7^g$	68,8
Deuxième mélange	1er résidu	64,3
Troisième mélange	2e résidu	63,6
Quatrième mélange	3e résidu	61

Les bisulfates alcalins auraient donc, tout comme le sulfate d'alumine une activité catalytique propre, celle du complexe $SO^4H^2.SO^4M^2$, dans lequel l'énergie catalytique de la fonction acide serait plus ou moins modifiée par le sel neutre qui est catalytiquement inactif.

ÉCONOMIE RURALE. — *Application du diagnostic foliaire : il suggère, contrôle et limite le redressement alimentaire d'une vigne mal nourrie.* Note (¹) de MM. **Henri Lagatu** et **Louis Maume.**

Nos recherches, poursuivies depuis 1923, sur le chimisme de la feuille de la vigne Aramon greffée sur *Rupestris* nous mettent en mesure de dire qu'une des caractéristiques de la bonne alimentation de ce cépage, pour sa très forte production en raisins, consiste, chez la feuille prise à la base des rameaux fructifères, en une teneur en potasse égale ou supérieure, dans chaque échantillon, à la moyenne des teneurs simultanées en azote et en acide phosphorique.

Cela posé, nous pouvons interpréter techniquement les diagnostics foliaires que nous avons relevés en 1929, 1930, 1931, dans la plaine d'alluvions argilo-calcaires de Mauguio près Montpellier, sur une vigne d'expériences d'Aramon sur *Rupestris*.

Aux cinq parcelles de 400 souches dont il s'agit ici nous avons conservé les désignations 2, 7, 1, C, E, de la vigne d'expériences, qui comprend dix-sept parcelles et qui fera dans un autre Recueil l'objet d'un mémoire détaillé. Nous avons pu doser la chaux en 1929, année de traitement au verdet contre le mildiou; le traitement à la bouillie bordelaise a empêché ce dosage en 1930 et 1931. Nous avons inscrit sur le graphique, pour 1930 et 1931, les rendements par hectare en hectolitres de vin calculés d'après le poids des raisins de quarante souches. Nous avons aussi inscrit pour 1931 le degré alcoolique d'après le mustimètre.

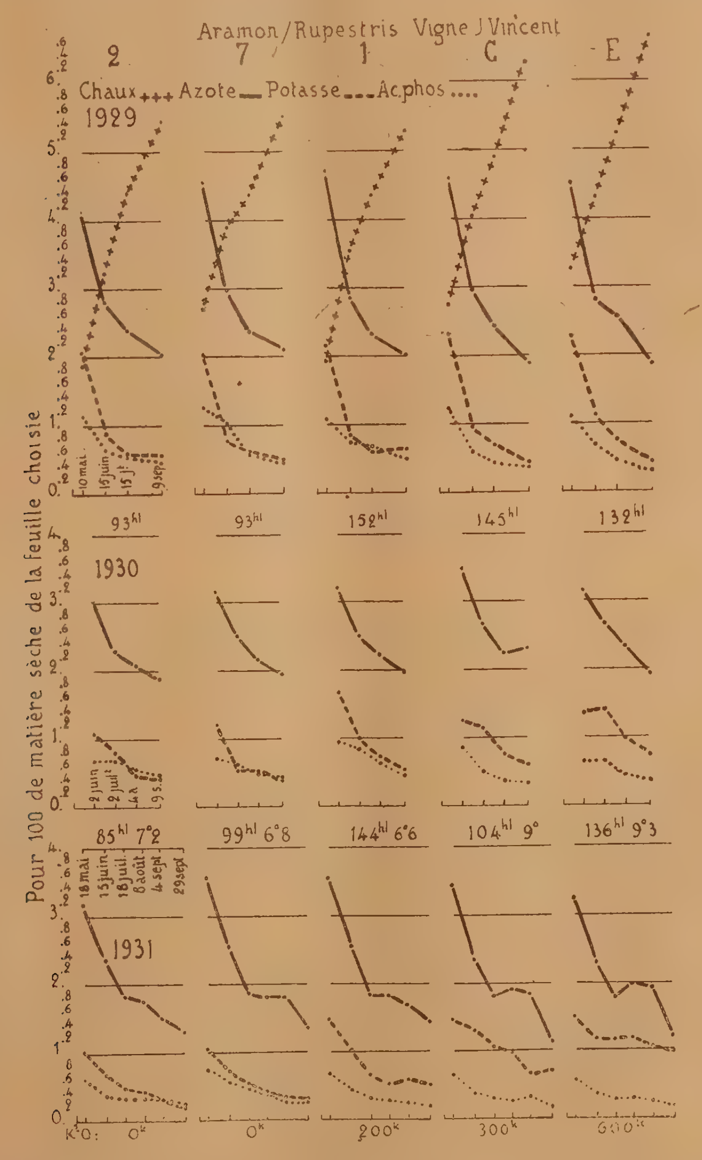
Parcelle 2. — Aucun engrais. En 1929, la teneur en potasse de la feuille, déjà faible au 10 mai, devient gravement insuffisante le 15 juin; la carence manifeste de la potasse subsiste jusqu'en septembre. En 1930, cette carence s'accentue au point que la potasse devient inférieure à l'acide phosphorique. En 1931, mêmes constatations.

Parcelle 7. — Aucun engrais potassique; mais chaque année par hectare 100^{kg} d'azote du nitrate de soude du Chili et 100^{kg} d'acide phosphorique du basiphosphate. Le diagnostic foliaire présente exactement les mêmes phénomènes de carence de potasse.

Les symptômes pathologiques accompagnant la déficience de potasse dans la feuille ont été, pendant les trois années, exactement les mêmes dans ces deux parcelles :

(¹) Séance du 8 février 1932.

1° brunissure des feuilles (symptôme depuis longtemps rattaché au manque de potasse par Louis Ravaz et Léon Sicard) allant en croissant de la première à la troi-



sième année; 2° rabougrissement des rameaux; 3° en 1931, à partir de juillet, jaunissement croissant des feuilles, en sorte que ces deux parcelles se détachaient de loin au

regard; 4° développement restreint et maturation très incomplète des raisins. La vitalité de la souche est compromise.

Parcelle 1. — Fumure : mêmes formes et quantités d'azote et d'acide phosphorique que dans la parcelle 7; avec, en surplus, en 1929, potasse 120^{kg} à l'hectare; en 1930 et en 1931, potasse 200^{kg}, toujours en chlorure de potassium. L'effet de la fumure potassique sur le diagnostic foliaire a été nul en 1929, sensible mais faible en 1930, plus marqué en 1931.

Assez nombreuses feuilles avec brunissure modérée; pas de jaunissement en 1931.

Parcelle C. — Fumure : en 1929 et 1930, apport par le propriétaire d'une fumure modérée de guano à 2 pour 100 de potasse; en 1931, tourteau. Nous avons épandu en surplus chaque année 300^{kg} à l'hectare de potasse du chlorure de potassium. L'effet de cette forte fumure potassique s'est fait sentir sur le diagnostic foliaire dès 1929, plus encore en 1930; il a été très marqué, quoique encore insuffisant, en 1931.

Rares feuilles avec brunissure peu grave; pas de jaunissement en 1931; développement moyen des rameaux et des raisins.

Parcelle E. — Fumure : la même que dans la parcelle *C* pour l'azote et l'acide phosphorique. Nous avons épandu en surplus 600^{kg} à l'hectare de potasse du chlorure. L'effet de cette très forte fumure potassique s'est fait nettement sentir sur le diagnostic foliaire dès 1929, sans cependant approcher de l'équilibre optimum; cet optimum a été approché en 1930 et à peu près atteint en 1931.

Aucun symptôme pathologique. Feuilles grandes, d'un vert foncé, sans aucune trace de brunissure ni de jaunissement; rameaux longs et forts; raisins gros, sains, bien mûrs à la vendange.

Conclusions. — 1° La terre, épuisée en potasse, n'a retrouvé une valeur alimentaire suffisante qu'après trois apports annuels de 600^{kg} de potasse K^2O par hectare. Les apports inférieurs n'ont pu, dans le même laps de temps, saturer la capacité d'inhibition du sol.

2° A lui seul, le diagnostic foliaire a suffi pour permettre de pronostiquer le prochain dépérissement de la vigne par carence excessive de potasse; de suivre et de mesurer toutes les phases du redressement alimentaire; de reconnaître enfin que l'équilibre normal a été atteint en 1931 dans une seule parcelle; le tout en parfaite concordance avec les symptômes pathologiques et leur atténuation progressive.

M. C. Sauvageau fait hommage à l'Académie de deux Mémoires qu'il vient de publier sous les titres *Le Pléthysmothalle* et *Sur quelques Algues phosphorées de la rade de Villefranche* (*Alpes-Maritimes*).

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un membre de la Section de Mécanique en remplacement de M. *G. Kœnigs* décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 59,

M. Henri Villat	obtient	 37	suffrages
M. Ernest Vessiot	»	 15	»
M. Louis de Broglie	»	 5	»
M. Prosper Charbonnier	»	 2	»

M. **Henri Villat**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

COMMISSIONS.

Le scrutin pour la nomination des commissions de prix de 1932, ouvert en la séance du 29 février, est clos en celle du 7 mars.

45 cahiers de vote ont été déposés.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

I. Mathématiques : *Prix Poncelet, Francœur*. — MM. Émile Picard, Painlevé, Hamy, Lecornu, Hadamard, Goursat, Émile Borel, Lebesgue, Cartan.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. d'Ocagne, Drach.

II. Mécanique : *Prix Montyon, Fourneyron, Henri de Parville, fondation Henry Bazin*. — MM. Émile Picard, Vieille, Lecornu, Goursat, Mesnager, Émile Borel, Drach, Jouguet, Villat.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Laubeuf, M. d'Ocagne.

III. Astronomie : *Prix Lalande, Damoiseau, Valz, Janssen, La Caille, fondation Antoinette Janssen*. — MM. Émile Picard, Deslandres, Baillaud, Hamy, Lebesgue, A. Cotton, Esclangon, Maurain, N....

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Fichot, Ch. Fabry.

IV. Géographie : *Prix Delalande-Guérineau, Gay, fondation Tchihatchef, prix Binoux.* — MM. Douvillé, Mangin, Lallemand, Lecomte, Fournier, Bourgeois, Fichot, Perrier, N....

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. A. Lacroix, Ch. Maurain.

V. Navigation : *Prix du Ministère de la Marine, Plumey.* — MM. Émile Picard, Vieille, Lallemand, Lecornu, Fournier, Bourgeois, Mesnager, Laubeuf, Fichot, Perrier, Charcot, Drach, Jouguet, Villat, N....

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. A. Lacroix, E. Borel.

VI. Physique : *Prix La Caze, Hébert, Hughes, fondation Clément Félix.* — MM. Émile Picard, Villard, Branly, Paul Janet, Brillouin, Perrin, A. Cotton, M. de Broglie, Ch. Fabry.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Émile Borel, A. de Gramont.

VII. Chimie : *Prix Montyon des arts insalubres, Jecker, La Caze, fondation Cahours, prix Houzeau.* — MM. A. Lacroix, Le Chatelier, Béhal, Urbain, Gabriel Bertrand, Desgrez, Matignon, Delépine, R. Fosse.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Perrin, M. de Broglie.

VIII. Minéralogie et Géologie : *Prix Fontannes, Victor Raulin, Demolombe.* — MM. A. Lacroix, Barrois, Douvillé, Wallerant, Mangin, L. de Launay, Sabatier, Cayeux, Ch. Jacob.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Perrin, A. Cotton.

IX. Botanique : *Prix Desmazières, Montagne, de Coincy.* — MM. Bouvier, A. Lacroix, Mangin, Costantin, Lecomte, Dangeard, Gabriel Bertrand, Molliard, Blaringhem.

A obtenu ensuite le plus de suffrages : M. Viala.

X. Anatomie et Zoologie : *Prix Cuvier, fondation Savigny, prix Jean Thore.* — MM. A. d'Arsonval, Bouvier, A. Lacroix, Douvillé, Marchal, Joubin, Mesnil, Gravier, Caullery.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Ch. Richet, Cuénot.

XI. Médecine et Chirurgie : *Prix Montyon, Barbier, Bréant, Godard, Mège, Bellion, Larrey, Charles Mayer.* — MM. A. d'Arsonval, Roux, Branly, Richet, Quénu, Leclainche, Bazy, Mesnil, Vincent, Calmette, Achard.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Joubin, Lapicque.

XII. Physiologie : *Prix Montyon, La Caze, Pourat, Martin-Damourette, Philipeaux, Fanny Emden.* — MM. A. d'Arsonval, Roux, Mangin, Richet, Quénu, Mesnil, Gravier.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Vincent, Lapicque.

XIII. Statistique : *Prix Montyon.* — MM. Émile Picard, Lecornu, Lecomte, Émile Borel, M. d'Ocagne, Lebesgue, Drach.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Maurain, Cartan.

XIV. Histoire et philosophie des sciences : *Prix Binoux.* — MM. Émile Picard, Bouvier, L. de Launay, Richet, Émile Borel, Matignon, Caullery.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Joubin, M. d'Ocagne.

XV. Ouvrages de science : *Prix Henri de Parville.* — MM. Bourgeois, Charles Richet, Émile Picard, A. Lacroix, Émile Borel, Gravier, Paul Janet.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Lebesgue, Caullery, M. d'Ocagne.

XVI. *Médailles Arago, Lavoisier, Berthelot, Henri Poincaré.* — MM. Bourgeois, Charles Richet, Émile Picard, A. Lacroix.

XVII. *Prix Gustave Roux, Thorlet, fondations Lannelongue, Trémont, Gegner, Hirn, Henri Becquerel, M*me *Victor Noury, Charles Frémont.* — MM. Bourgeois, Charles Richet, Émile Picard, A. Lacroix, Lallemand, Bouvier.

XVIII. *Prix fondé par l'État* (Grand prix des sciences mathématiques). — MM. Émile Picard, Painlevé, Lecornu, Hadamard, Goursat, Émile Borel, Lebesgue.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Drach, Cartan.

XIX. *Prix Alhumbert.* — MM. Émile Picard, Villard, Branly, Janet, M. d'Ocagne, Fabry, A. de Gramont.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Maurain, Cartan.

XX. *Prix Bordin* (Sciences physiques). — MM. Roux, Bouvier, A. Lacroix, Douvillé, Dangeard, Joubin, Caullery.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Le Chatelier, Molliard.

XXI. *Prix Lallemand.* — MM. d'Arsonval, Bouvier, Marchal, Richet, Joubin, Mesnil, Gravier.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Caullery, Lapicque.

XXII. *Prix Serres.* — MM. d'Arsonval, Bouvier, Marchal, Richet, Quénu, Leclainche, Joubin, Mesnil, Gravier.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Caullery, Lapicque.

XXIII. *Prix Vaillant* (Sciences mathématiques). — MM. Émile Picard, Hamy, Villard, Branly, Émile Borel, M. d'Ocagne, Lebesgue.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Cotton, Maurain.

XXIV. *Prix Houllevigue* (Sciences physiques). — MM. Roux, Bouvier, A. Lacroix, Lecomte, Joubin, Mesnil, Gabriel Bertrand.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Gravier, Molliard.

XXV. *Prix Saintour* (Sciences physiques). — MM. Roux, Bouvier, A. Lacroix, Marchal, Dangeard, Mesnil, Molliard.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. d'Arsonval, Gravier.

XXVI. *Prix Lonchampt.* — MM. d'Arsonval, Roux, A. Lacroix, Mangin, Richet, Leclainche, Gabriel Bertrand.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Mesnil, Vincent.

XXVII. *Prix Henry Wilde.* — MM. Émile Picard, Deslandres, A. Lacroix, Hamy, Émile Borel, Gabriel Bertrand, Perrin.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Esclangon, Jacob.

XXVIII. *Prix Caméré.* — MM. Vieille, Le Chatelier, Lecornu, Mesnager, M. d'Ocagne, Séjourné, Drach.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Breton, Jouguet.

XXIX. *Prix Albert Ier de Monaco.* — MM. Bourgeois, Ch. Richet, Émile Picard, A. Lacroix et sept membres qui seront élus ultérieurement.

XXX. *Prix Hélène Helbronner-Fould.* — MM. Bourgeois, Ch. Richet, Émile Picard, A. Lacroix, Blondel, Paul Janet, Breton, M. d'Ocagne, M. de Broglie, Desgrez, Séjourné, Charcot, Helbronner, A. de Gramont.

XXXI. *Fondation Jérôme Ponti* (Sciences physiques). — MM. d'Arsonval, Bouvier, A. Lacroix, Le Chatelier, Dangeard, Joubin, Molliard.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Roux, Gravier.

XXXII. *Fondation Le Chatelier.* — MM. Le Chatelier, Charpy, Lumière, Laubeuf, Claude, Guillet, Rey.

XXXIII. *Fondation Roy-Vaucouloux.* — MM. Roux, Richet, Quénu, Bazy, Joubin, Mesnil, Vincent.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Gravier, Lapicque.

CORRESPONDANCE.

M. **P. de Vanssay**, élu Correspondant pour la Section de Géographie et Navigation, adresse des remercîments à l'Académie.

M. le **Ministre du Commerce, des Postes, Télégraphes et Téléphones** prie l'Académie de vouloir bien désigner l'un de ses membres qui occupera, dans le *Conseil supérieur du Laboratoire national de Radioélectricité*, la place vacante par le décès de M. *G. Ferrié*.

M. **J. Vellard** adresse des remercîments pour la distinction que l'Académie a accordée à ses travaux.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une représentation conforme canonique des aires multiplement connexes.* Note [1] de M. **Gaston Julia**.

1. La surface de Riemann σ associée à une aire $(p+1)$ fois connexe $\mathfrak{A}$ du plan z par la relation $\zeta = F(z)$, F étant la fonction e^{U+iV} de M. de la Vallée Poussin, est contenue dans une surface de Riemann σ_1, simplement connexe, à p feuillets, limitée extérieurement par le cercle $|\zeta| = 1$, p fois parcouru (*Comptes rendus*, 194, 1932, p. 580). A toute courbe C_k $(k = 1, 2, \ldots, p-1)$, frontière de $\mathfrak{A}$, correspond une frontière γ_k de σ comprenant ν_k couples de points de rebroussement lorsque, sur C_k, la fonction $F'(z)$ a ν_k couples de zéros simples. γ_k dérive d'une courbe γ'_k de σ ou σ_1 (courbe $U = \lambda_k + 0$) par substitution aux *arcs de passage* λ_k des *arcs de rebroussement* respectivement associés. γ'_k est un cercle $|\zeta| = e^{\lambda_k}$ parcouru $\mu^{(k)}$ fois dans le même sens, en posant

$$\mu^{(k)} = 1 + \sum_{m=1}^{m=\nu_k} \mu_m^{(k)},$$

$\mu_m^{(k)}$ étant le nombre de feuillets des anneaux $[\lambda_{k+1}, \lambda_k]$ adjacents à l'anneau

---

[1] Séance du 29 février 1932.

$[\lambda_k, \lambda_{k-1}]$ bordé par γ'_k. D'après la construction de σ_1 à partir de σ, γ'_k est une courbe *fermée sur* σ_1 et passant par ν_k points de ramification simples de σ_1. Pour passer de la partie de σ_1 intérieure à $|\zeta| = e^{\lambda_k}$ à la partie de σ intérieure à ce même cercle, il faut d'abord enlever le disque $|\zeta| < e^{\lambda_k}$ du feuillet k [1], ce qui donne la réduite γ_{k,ν_k} de γ_k, puis pratiquer des fentes circulaires convenables et successives le long de portions d'*arcs directs* [2] de γ'_k sur les feuillets $p, (p-1), \ldots, (k+1)$ de façon à obtenir les réduites successives $\gamma_{k,\nu_{k-1}}, \ldots, \gamma_{k,1}$ et enfin γ_k elle-même; les bords des fentes du côté des $U = \lambda_k + 0$ fourniront des *arcs directs* de γ_k et les bords de ces fentes du côté des $U = \lambda_k - 0$ fourniront les *arcs de rebroussement* de γ_k. On passe ainsi de γ'_k à γ_k, d'une part en *supprimant dans* γ'_k *les arcs de passage* $\alpha_m \beta_m (m = 1, 2, \ldots, \nu_k)$, d'autre part *en les remplaçant par des arcs de rebroussement* $\alpha_m \beta_m$ *associés*.

2. Par $u = \Pi_0(\zeta)$, *fonction inverse d'un polynome* [3]

$$\zeta = P_0(u) = (u - u_1)(u - u_2)\ldots(u - u_p),$$

à racines distinctes et de degré p, on transforme σ_1 en une aire plane limitée par la cassinienne K_0, d'équation $|P_0(u)| = 1$, formée d'une boucle fermée qui entoure les p zéros u_j. En considérant successivement $k = 1, 2, \ldots, p$ pour examiner les images de $\gamma_1, \ldots, \gamma_p$, on voit par exemple que γ'_1 devient une cassinienne intérieure à K_0, ayant γ_1 points doubles à tangentes rectangulaires, formant $\nu_1 + 1$ boucles fermées. Il y a $\mu^{(1)}$ zéros u_j intérieurs à l'ensemble de ces boucles; la première de ces boucles, image du disque $|\zeta| < e^{\lambda_1}$ du premier feuillet entoure un seul zéro; les autres boucles, en nombre ν_1, images des frontières $U = \lambda_1 - 0$ des divers $\sigma_m^{(1)}$ adjacents à γ'_1, entourent respectivement $\mu_1^{(1)}, \mu_2^{(1)}, \ldots, \mu_{\nu_1}^{(1)}$ zéros de P_0 : l'intérieur de ces boucles est l'image des portions $U < \lambda_1$ de σ_1 adjacentes à γ'_1 et jouera un rôle analogue à l'intérieur de K_0 lorsqu'on passera par récurrence de l'indice 1 à l'indice 2. Pour obtenir l'image de γ_1 il faut, sur chacune des ν_1 dernières boucles, enlever l'arc de passage $A_m B_m$ [4], image de l'arc de passage $\alpha_m \beta_m$ de la courbe γ'_1 considérée; l'intérieur de la première boucle

---

(1) Les disques $|\zeta| < e^{\lambda_k}$ des feuillets $1, 2, \ldots, (k-1)$ ont été enlevés dans les opérations précédentes, de rang $< k$ concernant $C_1, C_2, \ldots, C_{k-1}$.

(2) Arcs distincts des arcs de passage.

(3) Tous les polynomes pouvant convenir sont du type $P(u) = P_0(ue^{i\theta} + b)$, θ constante réelle et b constante complexe arbitraire.

(4) L'un des points A_m ou B_m peut être un point double de la boucle afférente lorsqu'on normalise convenablement le prolongement σ_1 de σ.

devra être enlevé du plan u pour passer de la représentation de σ_1 à celle de σ. Ces opérations faites, l'image de γ_1 est une cassinienne K_1, d'équation $|P_0(u)| = e^{\lambda_1}$, à ν_1 points doubles, dont la première boucle est conservée intégralement et les ν_1 autres sont amputées des arcs de passage $A_m B_m$ ($m = 1, 2, \ldots, \nu_1$), les arcs restants étant décrits chacun deux fois. On appliquera la même méthode à $k = 1, 2, \ldots, p$, et l'on obtiendra *de σ une image conforme canonique* D, *limitée à l'extérieur par* K_0, *et à l'intérieur par p cassiniennes* $K_1, K_2, \ldots, K_p$. La cassinienne K_p est un ovale simple entourant un seul zéro u_p. La cassinienne K_j ($j = 1, 2, \ldots, p-1$), sur laquelle $|P_0(u)| = e^{\lambda_j}$, est composée d'*une boucle fermée* entourant un seul zéro de P_0 et de ν_j *boucles tronquées* comme précédemment suivant les arcs de passage correspondants; elle possède ν_j points doubles à tangentes rectangulaires; topologiquement c'est une BOUCLE *fermée adjacente à un ou plusieurs* ARBRES EXTÉRIEURS, en sorte que la portion du plan u, connexe avec l'∞, et *non située sur k_j est simplement connexe* [ν_j est le nombre des couples de zéros simples de F′ sur C_j; a étant le nombre de ces zéros intérieurs à $\mathfrak{A}$, on aura $a + \sum_{k=1}^{p-1} \nu_k = p - 1$]. Par $u = \Pi_0[F(z)]$, tirée de $P_0(u) = F(z)$, $\mathfrak{A}$ est représentée conformément sur l'aire canonique $(p+1)$ connexe D composée des points *intérieurs à* K_0 et *extérieurs aux boucles et arbres de toutes les cassiniennes* $K_1, K_2, \ldots, K_p$.

3. Par $v = \rho_0[F(z)]$, tirée de $R_0(v) = F(z)$, R_0 étant une fraction rationnelle de degré p à cercle fondamental représentant conformément σ_1 sur $|v| < 1$, $\mathfrak{A}$ est représentée conformément sur une aire canonique D′, analogue à D, mais limitée par des *cassiniennes généralisées* $K'_0, K'_1, \ldots, K'_p$, relatives à R_0. K'_0 *est le cercle fondamental* $|R_0(v)| = |v| = 1$ entourant les p zéros de R_0; la *cassinienne généralisée* K'_j, sur laquelle

$$|R_0(v)| = e^{\lambda_j} \qquad (j = 1, 2, \ldots, p-1)$$

est, comme K_j, une cassinienne à ν_j points doubles et $(\nu_j + 1)$ *boucles, tronquée suivant les ν_j arcs de passage* provenant des ν_j couples de zéros de F′ situés sur C_j et comportant du point de vue topologique *une boucle fermée* et *un ou plusieurs arbres extérieurs adjacents*.

La cassinienne K''_p se réduit à un ovale $|R_0(v)| = e^{\lambda_p}$ entourant un seul zéro de R_0.

4. Deux aires $\mathfrak{A}$ et $\mathfrak{A}_1$ du plan z, *représentables conformément l'une sur*

l'autre admettent *la même surface de Riemann* σ (à une rotation près sans importance), laquelle, prolongée suivant σ_1 de la même manière, conduira à deux images canoniques D et D_1, *euclidiennement égales dans le plan u*, ou à deux images D' et D'_1, *égales non euclidiennement* dans le plan non euclidien v constitué par $|v| < 1$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une invariance d'intégrales doubles attachée à toute équation différentielle ordinaire du premier ordre.* Note [1] de M. **A. Buhl.**

J'ai déjà appelé *formule de Stokes pour espaces à canaux* le cas particulier de la formule classique qui s'écrit

$$(1) \qquad \int_{\Sigma} \mathrm{U}\, d\mathrm{A} + \mathrm{V}\, d\mathrm{B} = \int\int_{\sigma} \left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial \mathrm{A}} - \frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{B}}\right) \begin{vmatrix} \alpha & \beta & \gamma \\ \mathrm{A}_x & \mathrm{A}_y & \mathrm{A}_z \\ \mathrm{B}_x & \mathrm{B}_y & \mathrm{B}_z \end{vmatrix} d\sigma.$$

Ici A et B sont des fonctions quelconques de x, y, z; les indices se rapportent à des dérivations partielles. U et V sont des fonctions quelconques de A et B. Le produit de $d\sigma$ et du déterminant est une simple transformation de $d\mathrm{A}\, d\mathrm{B}$, produit dont les facteurs sont constants le long des *canaux*, à section quadrilatérale, sur les faces desquels A, B, $\mathrm{A} + d\mathrm{A}$, $\mathrm{B} + d\mathrm{B}$ sont constants. Dans ces conditions l'intégrale double de (1) se conserve quand on passe de la cloison σ à toutes celles qui s'en déduisent par *projections canales*.

Venons tout de suite au cas très particulier où $\mathrm{A}(x, y, z)$ et $\mathrm{B}(x, y, z)$ sont homogènes d'ordre zéro. Les canaux sont alors des cônes de sommet O. On a, avec Ψ homogène d'ordre -3,

$$x\mathrm{A}_x + y\mathrm{A}_y + z\mathrm{A}_z = 0, \qquad x\mathrm{B}_x + y\mathrm{B}_y + z\mathrm{B}_z = 0,$$

$$\frac{\mathrm{A}_y\mathrm{B}_z - \mathrm{A}_z\mathrm{B}_y}{x} = \frac{\mathrm{A}_z\mathrm{B}_x - \mathrm{A}_x\mathrm{B}_z}{y} = \frac{\mathrm{A}_x\mathrm{B}_y - \mathrm{A}_y\mathrm{B}_x}{z} = \Psi(x, y, z).$$

Soit maintenant une surface S dont l'équation sera, comme il est toujours possible, mise sous la forme $f(\mathrm{X}, \mathrm{Y}, \mathrm{Z}) = 1$, avec f homogène d'ordre 1. Posons

$$\Lambda(\mathrm{A}, \mathrm{B}) = \frac{\partial \mathrm{V}}{\partial \mathrm{A}} - \frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{B}}.$$

---

[1] Séance du 29 février 1932.

En suivant le canal de section $d\sigma$, on a

$$(2)\qquad \Lambda(A, B)(\alpha x + \beta y + \gamma z)\Psi\, d\sigma = \frac{\Lambda(A, B)}{\Theta(X, Y, Z)}\Psi \frac{f}{f_Z}\Theta(X, Y, Z)\, dX\, dY.$$

Soit encore, plus précisément, dans le second membre de (2),

$$A = \frac{Z}{X}, \qquad B = \frac{Y}{X},$$

d'où

$$\Psi = -\frac{1}{X^3}; \qquad f = \frac{Z\lambda(A, B)}{X}, \qquad f_Z = (A\lambda)_A.$$

La fonction Θ étant à prendre sur S, on peut écrire

$$(3)\qquad \frac{\Psi(X, Y, Z)}{\Theta\left(\frac{X}{f}, \frac{Y}{f}, \frac{Z}{f}\right)}\frac{f}{f_Z} = -\frac{(A\lambda)^3}{(A\lambda)_A f^2}\frac{1}{\Theta\left(\frac{1}{A\lambda}, \frac{B}{A\lambda}, \frac{1}{\lambda}\right)} = \Delta(f, A, B),$$

le second membre étant, comme l'indique le troisième, exprimé en f, A, B.

Sur S, l'expression $\Delta(f, A, B)$ devient $\Delta(1, A, B)$ et, si l'on prend

$$\Lambda(A, B) = \frac{1}{\Delta(1, A, B)},$$

on obtient, d'après (2) et (3),

$$(4)\qquad \iint_S \Theta(X, Y, Z)\, dX\, dY = \iint_\sigma \Theta\left(\frac{x}{z\lambda}, \frac{y}{z\lambda}, \frac{z}{z\lambda}\right)\frac{(A\lambda)_A}{z^4\lambda^3}(\alpha x + \beta y + \gamma z)\, d\sigma.$$

Dans l'intégrale double du second membre, il faut évidemment lire $A(x, y, z)$ et $B(x, y, z)$. Cette intégrale est *stokienne*. C'est déjà un résultat remarquable que la première intégrale double de (4), quelconque sur une cloison S, puisse être exprimée par une intégrale stokienne attachée à une cloison σ projection *canale* (ici *conique*) de S.

Ce résultat subsistera encore pour des surfaces

$$f = Z\mu(A, B) = 1,$$

avec μ plus général que λ, sous la condition que l'on ait

$$(5)\qquad \frac{1}{(A\mu)^3}\frac{\partial(A\mu)}{\partial A}\Theta\left(\frac{1}{A\mu}, \frac{B}{A\mu}, \frac{1}{\mu}\right) = \frac{1}{(A\lambda)^3}\frac{\partial(A\lambda)}{\partial A}\Theta\left(\frac{1}{A\lambda}, \frac{B}{A\lambda}, \frac{1}{\lambda}\right).$$

C'est là une équation de la forme

$$\frac{\partial(A\mu)}{\partial A}\Phi(A, A\mu, B) = \frac{\partial(A\lambda)}{\partial A}\Phi(A, A\lambda, B),$$

ou, plus simplement,

$$\frac{dM}{dA}\Phi(A, M, B) = \frac{dN}{dA}\Phi(A, N, B). \tag{6}$$

Avec cette dernière notation, B ne joue plus qu'un rôle paramétrique.

On voit qu'on aboutit en (6) à l'équation différentielle ordinaire du premier ordre, aussi générale que possible et supposée simplement mise sous une forme faisant apparaître la solution *particulière* $M = N$.

Inversement, *étant donnée une équation* (6), *on peut toujours la mettre sous la forme* (5) *et remonter de là, dans l'espace rapporté à des axes rectangulaires* OXYZ, *à une famille de surfaces correspondant à l'intégrale générale de* (6), *famille sur laquelle un cône quelconque, de sommet* O, *découpe une infinité de cloisons* S *pour lesquelles l'intégrale double* (4) *est invariante.*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Théorèmes sur la convergence des séries de Taylor lacunaires.* Note [1] de M. **Mandelbrojt**, présentée par M. Jacques Hadamard.

La continuité de $f(z) = \Sigma a_n z^n$ en un point du cercle de convergence (de rayon un) n'impose aucune condition à la croissance des coefficients.

D'ailleurs la régularité en un tel point n'entraîne pas davantage une limitation de la croissance des $|a_n|$. On sait, au contraire, que quelle que soit la suite $r_n > 0$, telle que $\overline{\lim}\sqrt[n]{r_n} = 1$, on peut construire une fonction $f(z) = \Sigma a_n z^n$ n'admettant qu'un point singulier sur le cercle de convergence (de rayon un) et telle que $|a_n| > r_n$ [2].

On sait d'autre part que la série $\Sigma c_n z^{m_n}$ admet le cercle de convergence comme coupure si les m_n sont assez espacés. La démonstration de M. Ostrowski [3] du théorème de M. Hadamard (le cercle de convergence est une coupure si $m_{n+1} > \lambda m_n$, $\lambda > 1$) rattache la « surconvergence » des séries lacunaires aux faits de ce genre. Les théorèmes de MM. Kolmogoroff, Sidon et Zygmund [4] montrent l'influence de telles lacunes sur

(1) Séance du 29 décembre 1932.

(2) Voir Pólya, *Acta mathematica*, 41, 1916, p. 110 et 113.

(3) *Sitzungsb. de l'Ac. de Berlin*, 34, 1921, p. 557.

(4) Voir Tonelli, *Serie trigonometriche* (Bologne, Zanichelli, 1928), p. 270, 306; Sidon, *Math. Zeitschrift*, 34, 1932, p. 841, et Zygmund, *The Journal of the London Math. Soc.*, 5, 1930, p. 138.

la rapidité de la décroissance des coefficients d'une série de Fourier $\Sigma(a_n \cos m_n x + b_n \sin m_n x)$. Citons, enfin, le théorème de M. Fabry [1], d'après lequel les lacunes $(m_{n+1} - m_n > \delta\sqrt{m_n \mathrm{L} m_n})$ uniformisent, en quelque sorte, les singularités sur le cercle de convergence : elles deviennent du même ordre, au sens de M. Hadamard.

L'ensemble de ces faits incite à croire que le fait signalé dans le premier alinéa de cette Note cesse d'être vrai lorsqu'il a de grandes lacunes. Les théorèmes qui suivent justifient cette hypothèse.

Soit $f(z) = \Sigma a_n z^{m_n}$ *une série entière de rayon de convergence un et telle que*

(1) $$\frac{m_{n+1}}{m_n} > \lambda > 1.$$

I. *Si* $f(z)$ *est bornée dans un domaine* D_δ *défini par les inégalités :*

(2) $$|1 - z| < \delta, \qquad |z| < 1,$$

alors il existe un nombre M *tel que* $|a_n| < M$ $(n = 0, 1, \ldots)$.

II. *Si pour* δ *assez petit on a dans* D_δ

(3) $$|f(z) - C| < \varepsilon(\delta),$$

où C *est une constante et où* $\varepsilon(\delta) \to 0$ *avec* $\delta \to 0$, *alors* $\lim a_n = 0$.

III. *Le fait que pour* δ *assez petit, on a dans* D_δ

(4) $$|f(z) - C| < [-\log\delta]^{-2-\gamma} \qquad (\gamma > 0 \text{ fixe}).$$

entraîne la convergence de la série

(5) $$\Sigma |a_n|.$$

Le théorème III est un cas particulier du théorème suivant :

IV. *Si, en désignant par* $\Theta(t)$ *une fonction croissante* $(t > 0)$ *telle que*

(6) $$n = \Theta(m_n),$$

on a, pour δ *assez petit, dans* D_δ,

(7) $$|f(z) - C| < [\Theta(\delta^{-2-\varepsilon})]^{-2-\gamma} \qquad (\varepsilon \text{ et } \gamma > 0 \text{ fixes}),$$

alors la série (5) *converge.* [*On suppose, comme toujours* (1).]

Le théorème IV résulte du fait suivant :

Si (1) *a lieu et si pour* δ *assez petit on a dans* D_δ

(8) $$|f(z) - C| < A(\delta)$$

où $A(\delta) \to 0$ *lorsque* $\delta \to 0 (\delta > 0)$, *alors, en désignant par* $n_i (i = 1, 2, \ldots)$

---

[1] *Comptes rendus*, 151, 1910, p. 922.

une suite d'entiers croissants tel que

$$(9)\qquad i \sim \left[A\left(m_{n_i}^{-\frac{1}{2+\varepsilon}}\right)\right]^{\frac{1}{2+\gamma}} \qquad (\varepsilon \text{ et } \gamma > 0 \text{ fixes}),$$

la série

$$(10)\qquad \sum_{i=1}^{\infty} |a_{n_i}|$$

converge,

Indiquons la démonstration des théorèmes énoncés. Soit p un entier tel que $p+1<\lambda p$ et posons

$$(11)\qquad z = \frac{x^p + x^{p+1}}{2} = \tau(x) \quad (^1), \qquad F(x) = \Sigma a_n \left(\frac{x^p + x^{p+1}}{2}\right)^{m_n} = \Sigma b_k x^k, \qquad (12)$$

Il existe une quantité $\omega > 0$ et une quantité $\beta = \beta(\omega) > 0$ telles que

$$(13)\qquad |\tau[(1+\alpha\varphi^2)e^{i\varphi}]| \leqq \sqrt{1-\beta\varphi^2} \qquad (0 \leqq \alpha \leqq \omega,\ |\varphi| \leqq \pi).$$

Désignons par C_n la courbe dont les coordonnées polaires r, φ sont liées par la relation $r = 1 + \omega\varphi^2 - (n+1)^{-1}$ $(-\pi \leqq \varphi \leqq \pi)$.

En posant $p_n = (2p+1)E(m_n/2) + p + 1$ (²) et

$$(14)\qquad (p_n+1)^{-1} < \omega\varphi_n^2 < P'[1-(p_n+1)^{-1}]^{2(p_n+1)}(1+p_n)^{-1},$$

où P' est une constante, on voit que dans les hypothèses de I

$$(15)\qquad |b_{p_n}| = \frac{1}{2\pi}\left|\int_{C_{p_n}} \frac{F(x)\,dx}{x^{p_n+1}}\right| < P_1\left[\int_0^{\varphi_n} \frac{d\varphi}{[1+\omega\varphi^2-(p_n+1)^{-1}]^{p_n+1}} + \int_{\varphi_n}^{\pi} \frac{d\varphi}{[1+\omega\varphi^2-(p_n+1)^{-1}]^{p_n+1}}\right].$$

D'où, d'après (14), (1) et le choix de p, on voit que $|a_n| = O(b_{p_n} m_n^{1/2}) = O(1)$.

Pour démontrer II on calculera b_{p_n} en intégrant sur C_∞ $(r = 1 + \omega\varphi^2)$. Il existe deux suites η_n et δ_n, $\eta_n \to \infty$, $\delta_n \to \infty$, $\delta_n = o(\eta_n)$ telles que si $x = (1+\omega\varphi^2)e^{i\varphi}$ $(|\varphi| \leqq \delta_n p_n^{-1/2})$ on a $|F(x) - C| < \eta_n^{-1}$. D'où

$$|b_{p_n}| = O\left(\eta_n^{-1}\int_0^{\delta_n p_n^{-\frac{1}{2}}} (1+\omega\varphi^2)^{-p_n-1}\right) + O\left(\int_1^{1+\omega\pi^2} \vartheta^{-p_n-1}\,d\vartheta \times p_n^{\frac{1}{2}}\delta_n^{-1}\right),$$

d'où $b_{p_n} = o(m_n^{1/2})$ et $a_n \to 0$.

(¹) Cette transformation a été employée par MM. Faber et Mordell pour la démonstration du théorème cité de M. Hadamard. Voir Faber, *Thèse*, Munich, 1903, p. 20; Mordell, *Journ. of the London Math. Society*, 2, 1927, p. 146.

(²) Ex désigne la partie entière de x.

Pour démontrer V (dont III et IV sont des conséquences) on démontre que

$$|b_{p_n}| = O\left[m_n^{-\frac{1}{2}}\{\Theta_1(m_n)\}^{-1-\rho}\right] + O\left[m_n^{-\frac{1}{2}}\{\Theta_1(m_n)\}^{-1+\rho-\gamma}\right],$$

où $\Theta_1(s) = [A(s^{-1/2+\varepsilon})]^{-1/2+\gamma}$ et où $\gamma > \rho > 0$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la croissance des fonctions définies par les équations différentielles.* Note de M. T. **Vijayaraghavan**, présentée par M. J. Hadamard.

M. Borel, dans son Mémoire de 1899 sur les séries divergentes [1], prouva que la croissance des fonctions définies, pour toutes les valeurs positives de la variable, par une équation différentielle algébrique du premier ordre, ne peut être arbitraire, mais qu'une telle fonction est nécessairement $o(e^{e^x})$; il crut aussi prouver un résultat analogue pour les équations du second ordre, mais sa démonstration n'est pas complète, et d'autres mathématiciens ont abordé la même question sans succès [2]. Je me propose de montrer par un exemple qu'aucun résultat de ce genre n'est possible pour les équations de degré supérieur au premier; ou, plus précisément, que, *si* $\Phi(x)$ *est une fonction croissante quelconque, il est possible de trouver une fonction* $f(x)$, *satisfaisant, pour toutes les valeurs positives de* x, *à une équation différentielle algébrique du second ordre*

$$P(x, y, y', y'') = 0$$

et telle que $|f(x)| > \Phi(x)$ *pour une infinité de valeurs de* x.

Soit en effet $\wp u$ la fonction elliptique de Weierstrass, que nous supposerons, par exemple, construite avec les périodes fondamentales ω et $i\omega'$, ω et ω' étant réels. Nous considérons la fonction

$$f(x) = \frac{1}{2}\left[\wp(\alpha x) + \overline{\wp(\alpha \bar{x})}\right]$$

où, comme d'habitude, $\bar{x}$ représente l'imaginaire conjuguée de x, et où

---

(1) *Annales de l'École Normale supérieure*, 3e série, **16**, 1889, p. 1.

(2) Des résultats partiels ont été obtenus par M. Fowler (*Proc. London Math. Soc.*, 2e série, **13**, 1914, p. 341, et *Quarterly Journal of Math.*, 45, 1914, p. 289). Cf. aussi Hardy, *Proc. London Math. Soc.*, 2e série, **10**, 1912, p. 451, et *Orders of Infinity* (*Cambridge Tracts*, no 12, 2e édition, 1924, p. 57-60).

l'on a posé

$$\alpha = \omega + i\eta.$$

Nous choisissons η réel de telle sorte que l'on ait, pour une infinité de valeurs entières n_i, p_i,

$$(1) \qquad \left| p_1 - n_i \frac{\eta}{\omega'} \right| < \frac{1}{2\omega' \sqrt{\Phi(n_i)}}.$$

Il suffira pour cela, comme on sait, de prendre pour η/ω' une fraction continue dont les quotients incomplets croissent d'une manière suffisamment rapide.

Pour les valeurs réelles de x, $f(x)$ est évidemment réel, car c'est alors la partie réelle de $\wp(\alpha x)$. Mais, si $u = n\omega + pi\omega' + it$, t étant réel et très petit, on a

$$\text{partie réelle de } \wp u \sim -\frac{1}{t^2}.$$

L'inégalité (1) nous donne donc, pour $x = n_i$, et i suffisamment grand,

$$|f(n_i)| \sim \frac{1}{(n_i\eta - p_i\omega')^2} > \Phi(n_i).$$

Or les fonctions $\varphi(x) = \wp(\alpha x)$, $\psi(x) = \overline{\wp(\overline{\alpha x})}$, satisfont respectivement aux équations différentielles

$$\varphi'^2 = \alpha^2(4\varphi^3 - g_2\varphi - g_3),$$
$$\psi'^2 = \overline{\alpha}^2(4\psi^3 - g_2\psi - g_3),$$

et par conséquent $f = \varphi + \psi/2$ satisfait à une équation différentielle algébrique du second ordre, qu'on obtient aisément en différentiant (2) et (3), remplaçant ψ par $2f - \varphi$, et éliminant φ, φ', φ'' entre les quatre équations ainsi obtenues.

Si l'on avait pris, plus généralement,

$$f(x) = \frac{1}{2}\left[\wp(\alpha x + \beta) + \overline{\wp(\overline{\alpha x} + \beta)}\right],$$

avec un choix convenable de α, β, on aurait obtenu une fonction, satisfaisant pour toutes les valeurs *réelles* de x à une équation du second ordre, et dont la croissance est arbitrairement rapide pour une infinité de valeurs positives et pour une infinité de valeurs négatives de x.

Ces résultats sont dus à la croissance très irrégulière des fonctions étudiées. J'ai réussi à démontrer en effet que, *si la fonction $y(x)$, définie pour toutes les valeurs positives de x, est solution d'une équation différentielle*

algébrique d'ordre m, et si la croissance de y satisfait à certaines conditions très larges de régularité, il y a des constantes k, Δ telles que l'on ait, pour $x > 0$,

$$|y(x)| < e_m(kx^\Delta),$$

$e_m(x)$ désignant la $m^{\text{ième}}$ itérée de la fonction exponentielle. La démonstration de ce théorème, ainsi que d'autres qui contiennent comme cas particuliers tous les résultats jusqu'ici connus dans cette direction, paraîtra prochainement dans un autre Recueil.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations intégrales singulières.* Note de M. S. SANIELEVICI, présentée par M. E. Goursat.

J'ai affirmé [1] que l'équation

$$(1) \qquad \varphi(x) - \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha}{2} e^{-|x-\alpha s|} \varphi(s)\, ds = 0 \qquad (0 < \alpha < 1)$$

n'avait pas d'intégrale *analytique*, pour λ quelconque.

En effet, si l'on essaye de satisfaire à l'équation

$$(2) \qquad \varphi''(x) - \varphi(x) + \lambda \varphi\left(\frac{x}{\alpha}\right) = 0,$$

par une série

$$\varphi(x) = \sum_0^\infty c_n x^n,$$

on trouve, pour la détermination des coefficients, la loi de récurrence

$$(n+2)(n+1)\, c_{n+2} = c_n\left(1 - \frac{\lambda}{\alpha^n}\right),$$

et par conséquent

$$\lim_{n=\infty} \left|\frac{c_{n+2}}{c_n}\right| = \infty.$$

La méthode d'approximations successives n'est évidemment pas applicable à partir de $\lambda = 0$. Cependant cherchons à satisfaire à (2) par une série de la forme

$$(3) \qquad \varphi(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \lambda^n \varphi_n(x).$$

---

[1] *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 683.

On trouve alors

$$\varphi_n''(x) - \varphi_n(x) + \varphi_{n-1}\left(\frac{x}{\alpha}\right) = 0 \qquad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots). \tag{4}$$

Si l'on prend

$$\varphi_{n-1}(x) = A \sin \frac{rx}{\alpha^{n-1}},$$

il vient

$$\varphi_n(x) = \frac{A}{1 + \frac{r^2}{\alpha^{2n}}} \sin \frac{rx}{\alpha^n},$$

de sorte que la solution cherchée se présente sous la forme

$$\varphi(x) = A \sum_0^\infty \frac{\lambda^n \sin \frac{rx}{\alpha^n}}{\left(1 + \frac{r^2}{\alpha^2}\right)\left(1 + \frac{r^2}{\alpha^4}\right) \cdots \left(1 + \frac{r^2}{\alpha^{2n}}\right)} \tag{5}$$
$$+ A \sum_1^\infty \frac{(1 + r^2)(1 + r^2\alpha^2) \ldots (1 + r^2\alpha^{2n-2})}{\lambda^n} \sin(r\alpha^n x).$$

Or la première de ces séries est convergente absolument et uniformément quel que soit λ, la seconde l'est seulement pour $|\lambda| > 1$.

On voit donc que, outre les valeurs caractéristiques $\lambda = \alpha^n$, formant un ensemble dénombrable, il y a encore le « spectre » continu défini par $|\lambda| > 1$.

La fonction $\varphi(x)$ définie par (5) possède une infinité de dérivées; elle n'est pourtant pas analytique.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les caractéristiques à la surface du tore.* Note de M. **Arnaud Denjoy**, présentée par M. J. Hadamard.

La présente Note répond à une question posée par H. Poincaré ([1]).

Soient $M(\Phi, \theta)$ un point mobile sur un tore, Φ étant l'angle du méridien de M avec un méridien fixe, θ l'angle de la normale en M avec l'équateur; $A(\Phi, \theta)$ une fonction définie en tout point du tore, donc périodique de période 2π en θ et en Φ, continue, vérifiant

$$|A(\Phi, \theta') - A(\Phi, \theta)| < K|\theta' - \theta|.$$

([1]) H. Poincaré, *Sur les courbes définies par les équations différentielles* (*Journal de Math. pures et appliquées*, 4e série, **1**, 1885, p. 167-244).

L'équation

$$(1) \qquad \frac{d\theta}{d\Phi} = A(\Phi, \theta)$$

définit une famille de courbes I appelées par Poincaré les *caractéristiques* de (1). Par chaque point M passe une courbe I et une seule. Si $\theta = u(\Phi, \theta_0)$, avec $u(\Phi_0, \theta_0) = \theta_0$, ($\varphi_0$ invariable, θ_0 quelconque), u est défini, continu pour $-\infty < \Phi < \infty$. En outre, si $\theta' = u(\Phi, \theta'_0)$:

$$\left|\log\frac{\theta' - \theta}{\theta'_0 - \theta_0}\right| < K\,|\Phi - \Phi_0|.$$

Le point décrivant I traverse une infinité de fois tout méridien. Si

$$\theta_n = u(\Phi_0 + 2n\pi, \theta_0) = \theta_0 + \Psi_n(\theta_0),$$

le point $M_n(\Phi_0 + 2n\pi, \theta_n)$ est dit le $n^{\text{ième}}$ conséquent $(n > 0)$ ou le $(-n)^{\text{ième}}$ antécédent de $M(\Phi_0, \theta_0)$, sur le méridien Γ de M.

Il existe un nombre α tel que

$$-\beta'_n \leqq \Psi_n(\theta_0) - 2n\pi\alpha \leqq \gamma'_n \qquad (0 \leqq \beta'_n, 0 \leqq \gamma'_n, \beta'_n + \gamma'_n < 2\pi).$$

Si α *est rationnel, il y a des caractéristiques fermées* (cycles) et réciproquement.

Si α est irrationnel, considérons un cercle C de rayon 1 sur lequel ω désigne l'abscisse curviligne d'un point N. Alors, si $N_0(\omega_0)$ correspond à M_0, faisons correspondre $N_n(\omega_0 + 2n\pi\alpha)$ à M_n. Poincaré a montré que le rang de succession géométrique des M_n sur Γ est identique à celui des N_n correspondants sur C.

L'ensemble limite J des M_n pour M_0 donné est parfait, indépendant de M_0, le même pour $n + \infty$ et pour $n - \infty$. Si J ne coïncide pas avec Γ, J est parfait discontinu. Cette disposition n'est pas impossible avec les seules hypothèses faites jusqu'ici sur A.

Les N_n étant partout denses sur C, tout point N de C distinct des N_n divise les N_n voisins en deux classes. Il correspond à N un point de J ou un segment contigu de J séparant les deux classes homologues des M_n. Au contigu i de J parcouru par un point $\mu(\theta = \tau)$ correspond un point $\lambda(\omega = \chi)$ d'un ensemble dénombrable partout dense sur C et invariant par la transformation $(\omega, \omega + 2\pi\alpha)$. A $\lambda_n(\chi + 2n\pi\alpha)$ correspond i_n parcouru par le point $\mu_n(\tau_n)$ si $\tau_n = \theta_n(\tau)$.

Poincaré a cru que tous ces λ ou ces i se rangent nécessairement en une classe unique d'antécédents et de conséquents (λ_n, u_n) de l'un d'eux. En

réalité, *rien ne s'oppose, à priori, à ce qu'il y ait une infinité de suites* λ_n, i_n *distinctes*.

Supposons maintenant $\partial A/\partial\theta$ continu sur la totalité du tore. $d\theta_1/d\theta_0$ existe et

$$\log\frac{d\theta_1}{d\theta_0} = h(\theta_0) = \int_{\varphi_0}^{\varphi_0+2\pi}\frac{\partial A}{\partial\theta}\,d\varphi \qquad [\theta = u(\varphi, \theta_0)]$$

est continu.

Nous allons montrer l'*impossibilité du cas de* J *discontinu, si* $d\theta_1/d\theta_0$ [ou $h(\theta_0)$] *est à variation totale bornée sur* Γ.

Soit V la variation totale de $h(\theta_0)$ sur Γ. On a

$$i_1 = \int_i \frac{d\theta_1}{d\theta_0}\,d\theta_0 = i e^{h(\tau)},$$

$\mu(\tau)$ étant un certain point de i. On a de même $\mu^{(n)}(\tau^{(n)})$ dans i_n tel que

$$i_{n+1} = i_n e^{h(\tau^{(n)})}.$$

En outre, si λ_n est l'homologue sur C du contigu u_n à J, l'ordre géométrique des $\mu^{(n)}$ sur Γ est identique à celui des λ_n sur C. ($\mu^{(n)} \not\equiv \mu_n$ en général.) On a

$$\sum_{k=r}^{k=s} h(\tau^{(k)}) = \log\frac{i_{s+1}}{i_r} \qquad \text{si } r < s.$$

Rappelons une propriété caractéristique des réduites P_m/Q_m d'un nombre α en fraction continue. Si $Q_m\alpha - P_m = \delta_m$, la suite $|\delta_m|$ décroît, et, pour $q < Q_{m+1}$, $q \neq Q_m$, on a $|q\alpha - p| > |\delta_m|$ (en ajoutant le signe $=$ dans le cas $\delta_{m+1} = 0$, $q = Q_{m-1}$).

Donnons à n la valeur Q_m. Les arcs géométriques $\lambda\lambda_n$, $\lambda_k\lambda_{n+k}$ de C valent $2\pi\delta_m$ et à l'intérieur d'aucun d'eux ne peut s'intercaler aucun point λ_n dont l'indice diffère de k ou de $n+k$ d'au plus n. Considérons les deux suites :

$$\begin{array}{lllll} \lambda_1, & \ldots, & \lambda_p, & \ldots, & \lambda_n, \\ \lambda_{-n+1}, & \ldots, & \lambda_{-n+p}, & \ldots, & \lambda. \end{array}$$

Sur C les λ_p et les λ_{-n+p} forment deux ensembles de points alternants. Il en est donc de même des suites $\mu^{(p)}$, $\mu^{(-n+p)}$ sur Γ. Il en résulte que

$$\left|\sum_{p=1}^{p=n} h(\tau^{(p)}) - \sum_{p=1}^{p=n} h(\tau^{(-n+p)})\right| \leq V.$$

Donc

$$\left|\log\frac{i_{n+1}}{i_1} - \log\frac{i_1}{i_{-n+1}}\right| \leqq V \qquad (i_n i_{-n} > i^2 e^{-V}),$$

ce qui est absurde puisque i_n et i_{-n} tendent vers zéro quand n est infini.

En particulier *quand* $A(\Phi, \theta)$ *est holomorphe* (hypothèse de Poincaré), *si* α *est irrationnel, toutes les caractéristiques passent indéfiniment au voisinage de tout point du tore.*

On peut réaliser le cas de l'ensemble parfait discontinu avec une dérivée $d\theta_1/d\theta_0$ continue, mais à variation totale non bornée. Alors, si $h(\theta) = g(\omega)$ aux points θ de seconde espèce sur J, il faut

$$\int_0^{2\pi} g(\omega)\, d\omega = 0, \quad \text{d'où} \quad \lim_{\pm n \infty} \sqrt[n]{u_n} = 1.$$

On pourra par exemple avoir une infinité de familles i_n distinctes sur chacune desquelles

$$i^k_{\pm n} = 2\pi \frac{\varepsilon^{(k)}}{n(n+1)} \; (n > 0), \qquad \text{d'où} \qquad h(\theta) = 0 \text{ sur J}, \quad \text{avec } \Sigma \varepsilon^{(k)} \leqq 1.$$

La mesure de toute portion de J est proportionnelle à l'arc correspondant de C. Une construction de $A(\Phi, \theta)$ est aisée.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur l'itération des fonctions holomorphes dans un demi-plan.* Note de M. **Julius Wolff**, présentée par M. Émile Borel.

Le but de la présente Note est de résoudre une question laissée ouverte par M. G. Valiron dans un article portant le même titre (*Bulletin des Sciences mathématiques*, 2e série, 4, avril 1931).

Soit $z_1 = x_1 + iy_1 = f(z) = f(x + iy)$ holomorphe dans le demi-plan $D(x > 0)$ et telle que $x_1 > x$. On sait que z_1/z tend vers une limite réelle $\lambda \geqq 1$ pour z infini, y/x borné.

Soit $\lambda > 1$. Posons $z_1 = \lambda z + \omega(z)$, alors $\omega(z)$ est dans D en même temps que z. Posons de plus $z_2 = f(z_1)$, $z_3 f(z_2)$, ..., $z_{n+1} = f(z_n)$, ... Nous allons montrer que :

Si la série $\Sigma\,|\omega(z_n)/z_n|$ *converge en* UN *point* α *de* D, *elle converge dans* D.

En effet : soit pour z dans D

$$\frac{z-\alpha}{z-\alpha'} = t, \qquad \frac{z-\alpha_n}{z-\alpha'_n} = t_n \qquad \text{et} \qquad \frac{\omega(z_n) - \omega(\alpha_n)}{\omega(z_n) - [\omega(\alpha_n)]'} = \tau_n,$$

où l'accent indique l'image par rapport à l'axe imaginaire.

Alors t_n et τ_n sont des fonctions holomorphes pour $|t| < 1$, $|t_n| < 1$, $|\tau_n| < 1$ et pour $t = 0$ on a $t_n = \tau_n = 0$, donc

$$|t_n| \leq |t|, \qquad |\tau_n| \leq |t|.$$

donc

$$\left|\frac{\omega(z_n) - \omega(\alpha_n)}{\omega(z_n) - \{\omega(\alpha_n)\}'}\right| \leq \left|\frac{z - \alpha}{z - \alpha'}\right| \quad \text{et} \quad \left|\frac{z_n - \alpha_n}{z_n - \alpha'_n}\right| \leq \left|\frac{z - \alpha}{z - \alpha'}\right|,$$

$$\left|\frac{\omega(z_n)}{\omega(\alpha_n)}\right| < \frac{2}{1 - \left|\frac{z - \alpha}{z - \alpha'}\right|} \quad \text{et} \quad \left|\frac{z_n}{\alpha_n}\right| > \frac{1}{2}\left(1 - \left|\frac{z - \alpha}{z - \alpha'}\right|\right).$$

La proposition est une conséquence immédiate des deux dernières inégalités.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur le cercle d'univalence d'une fonction holomorphe $f(x)$ et sur la plus petite distance entre deux zéros d'une équation $f(x) = A$.* Note de M. N. **Abramesco**, présentée par M. Émile Borel.

1. *Le cercle d'univalence d'une fonction holomorphe.* — Soient u et v deux points distincts ($u \neq v$) à l'intérieur du cercle de rayon R, où la fonction $f(x) = a_0 + a_1 x + \ldots + a_n x^n + \ldots$ est holomorphe. Considérant

$$\mathrm{F}(u, v) = \frac{f(u) - f(v)}{u - v} = a_1 + a_2(u + v) + a_3(u^2 + uv + v^2) + \ldots$$

la fonction

$$(1) \qquad \mathrm{G}(u, v) = \frac{1}{f(u, v)} = b_0 + b_1(u + v) + (b_{2,0}u^2 + b_{1,1}uv + b_{0,2}v^2) + \ldots$$

est symétrique par rapport à u et v et l'on a $b_{p,q} = b_{q,p}$. En identifiant les coefficients de $u^0, u^1, \ldots, u^m, \ldots; v, vu, vu^2, \ldots, vu^m, \ldots; v^n, v^n u, \ldots, v^n u^m, \ldots$, on obtient des relations, d'où l'on peut trouver à l'aide des déterminants les coefficients $b_{m,n}$.

La région d'univalence de $f(x)$ est donnée par celle où $\mathrm{F}(u, v) \neq 0$, ou par celle où la série double en u et v, $\mathrm{G}(u, v)$ est valable. De (1) on voit qu'il faut $a_1 \neq 0$, $f'(0) \neq 0$, donc dans cette région la dérivée $f'(x)$ ne peut être nulle.

Désignant par $\lambda(k)$ la fonction donnée par

$$(2) \qquad \frac{1}{\lambda(k)} = \overline{\lim_{m+n \to \infty}} \sqrt[m+n]{|b_{m,n}|\, k^n},$$

on sait que $r = \lambda(k)$, $\rho = \lambda(k)/k$ forment un système de cercles associés de

convergence pour la série $\Sigma\Sigma b_{m,n} u^m v^n$, (r, ρ) étant un point intérieur à la courbe $r = \lambda(r/\rho)$, par rapport à deux axes rectangulaires Or, $O\rho$, la région intérieure étant celle où se trouve l'origine O. Donc, (r, ρ) étant un point intérieur à la courbe $r = \lambda(r/\rho)$, la fonction $f(x)$ est univalente à l'intérieur des cercles $|u| = r$, $|v| = \rho$. Le cercle d'univalence, à l'intérieur duquel la fonction $f(x)$ est univalente, est donné par $r = \rho$, $|u| = |v|$, $k = 1$, et son rayon R_0 s'obtient, en faisant en (2), $k = 1$ et sa valeur est donné par

$$\frac{1}{R_0} = \overline{\lim_{m+n \to \infty}} \sqrt[m+n]{|b_{m,n}|}.$$

On voit que sur ce cercle sont des points u, v, $|u| = |v| = R_0$, où $f(x)$ est bivalente.

Sur la plus petite distance entre deux zéros d'une équation $f(x) = A$. — $f(x)$ étant une fonction holomorphe dans le cercle R, soient u et v deux zéros distincts $(u \neq v)$ de l'équation $f(x) = A$. On a

$$f(u) - f(v) = A.$$

$$0 = f'(u) + \frac{v-u}{1} f(u) + \frac{(v-u)^2}{3!} f'''(u) + \ldots.$$

u étant un zéro de $f(x) = A$, le plus approché zéro v de u est extérieur au cercle de centre u et de rayon ρ,

$$\rho = \frac{|c_0|}{|\Delta|}, \qquad \Delta = \overline{\lim_{n \to \infty}} \begin{vmatrix} c_1 & c_0 & 0 & \ldots & 0 \\ c_2 & c_1 & c_0 & \ldots & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ c_n & c_{n-1} & c_{n-2} & \ldots & c_1 \end{vmatrix}^{\frac{1}{n}}$$

et une limite inférieure de la distance d de ces deux zéros est

$$\frac{|c_0|}{\sqrt{|c_0|^2 + |c_1|^2 + \ldots + |c_n|^2 + \ldots}}, \qquad c_{n-1} = \frac{1}{n!} f^{(n)}(u).$$

$M(R)$ et $M^1(R)$ étant les maxima des modules de $f(u)$ et $f'(u)$ sur le cercle R, en appliquant l'inégalité de M. Borel ([1]),

$$\frac{M(R) - |f(0)|}{R} < M^1(R),$$

on a

$$|c_0| = |f'(u)| > \frac{M(R) - |a_0|}{R}, \qquad d > \frac{M - |a_0|}{R\sqrt{|c_0|^2 + |c_1|^2 + \ldots + |c_n|^2 + \ldots}}.$$

([1]) E. Borel, *Sur les zéros des fonctions entières* (*Acta mathematica*, 20, 1897, p. 357).

Si la série $f(u) + \frac{v-u}{1} f'(u) + \ldots$ est convergente dans un cercle de centre u et de rayon $\geqq 1$, $R - |u| \geqq 1$, $|u| \leqq R - 1$, $R > 1$, en appliquant l'inégalité de Gutzmer ([1]), $[M(r)]^2 \geqq \Sigma |d_n|^2 r^{2n}$, on a

$$|A|^2 + |c_0|^2 + |c_1|^2 + \ldots \leqq M^2, \qquad d > \frac{M - |a_0|}{R\sqrt{M^2 - |A|^2}},$$

M étant le maximum du module de $f(x)$ sur le cercle R, et l'on a une limite inférieure de la distance entre deux zéros de l'équation $f(x) = A$.

MÉCANIQUE QUANTIQUE. — *Sur les grandeurs caractéristiques de l'électron de Dirac.* Note de M. **Al. Proca**, présentée par M. Jean Perrin.

1. Soit un électron de Dirac, défini en l'absence de champ par l'hamiltonien

$$H = c(\alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \alpha_4 m_0 c). \tag{1}$$

En introduisant les α_r dans le but de retrouver le spin, Dirac a automatiquement attaché à l'électron seize opérateurs nouveaux, linéairement indépendants et qu'on forme à partir des α_r par multiplication ([2]). Dans une Note précédente ([3]), nous avons essayé de donner une interprétation physique de l'un d'eux, l'invariant $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$; cette interprétation mérite qu'on s'y arrête parce qu'elle permet de préciser, d'une façon définitive, le sens physique de toutes les caractéristiques nouvelles de l'électron de Dirac.

En utilisant les résultats de cette Note, on peut dire qu'à un pareil électron sont attachés :

I. Deux invariants :

$e.1$	charge électrique
$e.\alpha_1\alpha_2\alpha_3$	charge magnétique libre

II. Un tenseur antisymétrique de second rang :

$$\frac{e}{m_0 c}\alpha_2\alpha_3, \quad \frac{e}{m_0 c}\alpha_3\alpha_1, \quad \frac{e}{m_0 c}\alpha_1\alpha_2; \quad \frac{e}{m_0 c}\alpha_1, \quad \frac{e}{m_0 c}\alpha_2, \quad \frac{e}{m_0 c}\alpha_3,$$

représentant le moment électrique et magnétique *total*.

([1]) Gutzmer, *Ein Satz über Potenzreihen* (*Math. Annalen*, 32, 1888, p. 596).

([2]) Ces opérateurs, parmi lesquels six seulement caractérisent le spin, ont été beaucoup étudiés depuis; ils ont été signalés, pour la première fois, par J. v. Neumann, *Z. Physik*, **48**, 1928, p. 868.

([3]) *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 691.

III. Deux quadrivecteurs :

$e.\alpha_1\alpha_4$, $e.\alpha_2\alpha_4$, $e.\alpha_3\alpha_4$, $e.\alpha_4$, ... courant électrique,

$e.\alpha_2\alpha_3\alpha_4$, $-e.\alpha_3\alpha_4\alpha_1$, $e.\alpha_4\alpha_1\alpha_2$, $e.\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4$, ... courant magnétique [1].

En effet, le vecteur

$$\alpha_1\alpha_4, \quad \alpha_2\alpha_4, \quad \alpha_3\alpha_4, \quad \alpha_4$$

représente la vitesse quadridimensionnelle [2], et, en outre, on peut écrire

$$e.\alpha_2\alpha_3\alpha_4 = e.\alpha_1\alpha_2\alpha_3.\alpha_1\alpha_4, \qquad -e.\alpha_3\alpha_4\alpha_1 = e.\alpha_1\alpha_2\alpha_3.\alpha_2\alpha_4,$$
$$e.\alpha_4\alpha_1\alpha_2 = e.\alpha_1\alpha_2\alpha_3.\alpha_3\alpha_4, \qquad e.\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4 = e.\alpha_1\alpha_2\alpha_3.\alpha_4.$$

2. Passons aux moyennes données par les expressions quadratiques en ψ_r et ψ_r^*. La moyenne de la charge magnétique est représentée par le second invariant de Darwin [3]

$$\mathrm{J} = i(\psi_1^*\psi_3 + \psi_2^*\psi_4 - \psi_3^*\psi_1 - \psi_4^*\psi_2). \tag{2}$$

Darwin a donné, en outre, les expressions des moyennes du moment total (μ_1, μ_2, μ_3 ; π_1, π_2, π_3) et des autres covariants, à l'exception du « courant magnétique ». Les composantes de celui-ci sont :

$$(3) \quad \begin{cases} k_1 = (\psi_1^*\psi_2 + \psi_2^*\psi_1 + \psi_3^*\psi_4 + \psi_4^*\psi_3), & k_3 = \psi_1^*\psi_1 - \psi_2^*\psi_2 + \psi_3^*\psi_3 - \psi_4^*\psi_4, \\ k_2 = -i(\psi_1^*\psi_2 - \psi_2^*\psi_1 + \psi_3^*\psi_4 - \psi_4^*\psi_3), & k_4 = \psi_1^*\psi_3 + \psi_2^*\psi_4 + \psi_3^*\psi_1 + \psi_4^*\psi_2. \end{cases}$$

Il a été signalé par Uhlenbeck et Laporte [4], qui ont démontré la relation suivante

$$\sum_1^3 \frac{\partial k_r}{\partial x_r} + \frac{1}{c}\frac{\partial k_4}{\partial t} = \frac{2\pi mc}{h}\mathrm{J}, \tag{4}$$

dont la signification physique est immédiate avec notre interprétation [5].

---

(1) Au facteur e près, ce vecteur est celui qui figure de la nouvelle intégrale première, donnée dans une de nos Notes précédentes (cf. *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 642).

(2) Nos notations ne présentent pas la symétrie habituelle parce que nous employons les α_r de Dirac, au lieu de Γ_r de Weyl.

(3) *Proc. Royal Soc.*, **120**, 1928, p. 621.

(4) *Physical Review*, **37**, 1931, p. 1380 et 1552.

(5) Un cas particulier de cette relation, avec cette interprétation, avait été donné, peu de temps auparavant, par Tokuji Tanaka (*Z. Physik*, **69**, 1931, p. 810), dans un travail qui se proposait précisément de retrouver les relations de Frenkel pour les moyennes du moment électrique et magnétique.

On peut écrire un certain nombre de relations intéressantes entre ces 16 moyennes; signalons, en particulier, que l'invariant $\lambda = (mp)$, formé à partir du tenseur moment total, est donné par

$$\lambda = (mp) = \mu_1 \pi_1 + \mu_2 \pi_2 + \mu_3 \pi_3 = \mathrm{I}.\mathrm{J}, \tag{5}$$

I étant le premier invariant de Darwin

$$\mathrm{I} = \psi_1^* \psi_1 + \psi_2^* \psi_2 - \psi_3^* \psi_3 - \psi_4^* \psi_4. \tag{6}$$

3. Appliquons ces considérations générales au cas particulier d'un électron libre, le seul envisagé jusqu'à présent. Pour un tel électron l'*invariant* J *est nul*, comme on le voit, en prenant une solution par ondes planes. Donc *la moyenne observable de la charge magnétique est nulle*, ce qui s'explique par le fait qu'il s'agit d'une grandeur oscillante de type spécial, ainsi que nous l'avons déjà indiqué. Il s'ensuit, par (5), que $\lambda = (mp) = 0$; donc, *les relations de Frenkel*, inexactes pour les opérateurs, *sont correctes pour leurs moyennes*. La relation (4) devient dans ce cas une *équation de continuité* pour le courant magnétique.

4. Nous avons $\mathrm{J} = 0$. Donc la charge magnétique d'un électron de Dirac est *inobservable* en tous les cas, sur un électron libre. Doit-on en conclure que son étude soit absolument inutile? En aucune façon. En effet, *passons au cas où il existe un champ extérieur*. Pour écrire l'équation de Dirac dans ce cas on se laisse guider par des analogies avec la théorie classique. Or, cette partie de la théorie classique repose essentiellement sur l'hypothèse que l'*électron ne posséde absolument pas de charge magnétique*. Le problème qui se pose alors est de savoir si l'on a le droit de continuer à appliquer une équation, établie pour une particule *sans* charge magnétique, à l'électron de Dirac *qui*, *précisément*, *en possède une*.

CHRONOMÉTRIE. — *Sur la détermination expérimentale du couple d'amortissement d'un oscillateur*. Note de M. **J. Haag**.

1. On admet généralement que le couple d'amortissement d'un oscillateur est constitué par un frottement visqueux et un frottement constant. La seule raison d'être de cette hypothèse est qu'elle permet d'intégrer facilement l'équation différentielle du mouvement. Malheureusement les résultats de cette intégration ne sont pas d'accord avec l'expérience.

Voici une méthode de recherche, qui repose sur des hypothèses beaucoup moins restrictives.

2. Supposons que le corps oscillant effectue une oscillation simple, dans le sens négatif, définie, en première approximation, par l'équation

$$(1) \qquad \theta = \theta_0 \cos\varphi, \qquad \varphi = \omega t \qquad (0 < \varphi < \pi).$$

Il est soumis à un couple amortisseur, que nous supposons très petit et qui est une certaine fonction de l'élongation et de la vitesse, soit $I f(\theta, \theta')$, I représentant le moment d'inertie de l'oscillateur. Il s'agit de déterminer la fonction f.

Nous supposerons simplement que cette fonction est développable en série entière, suivant les puissances de θ et θ', soit

$$(2) \qquad f(\theta, \theta') = \Sigma\Sigma A_{p,q} \theta^p \theta'^q.$$

L'accroissement algébrique d'amplitude au bout de l'oscillation simple précédemment définie est

$$(3) \qquad \Delta\theta_0 = \Sigma\Sigma A_{2p,2q-1} I_{p,q} \omega^{2q-3} \theta_0^{2p+2q-1} - \Sigma\Sigma A_{2p,2q} J_{p,q} \omega^{2q-2} \theta_0^{2p+2q},$$

avec

$$(4) \qquad \left\{ \begin{aligned} I_{p,q} &= \pi \frac{1.3\ldots(2p-1).1.3\ldots(2q-1)}{2^{p+q}(p+q)!}, \\ J_{p,q} &= \frac{2^{q+1} q!}{(2p+1)(2p+3)\ldots(2p+2q+1)}. \end{aligned} \right.$$

Supposons *qu'on ait déterminé expérimentalement la loi d'amortissement* et qu'on l'ait mise sous la forme

$$(5) \qquad \Delta\theta_0 = \Sigma a_n \theta_0^n.$$

En identifiant (3) et (5), on obtient des équations entre les coefficients inconnus $A_{p,q}$. Par exemple, en faisant l'identification jusqu'au terme en θ_0^7 inclus, on trouve

$$(6) \qquad \left\{ \begin{aligned} & A_{0,0} = \frac{\omega^2}{2} a_0; \qquad A_{0,1} = \frac{2\omega}{\pi} a_1; \\ & 2\omega^2 A_{0,2} - A_{2,0} = -\frac{3}{2}\omega^2 a_2; \qquad 3\omega^2 A_{0,3} + A_{2,1} = \frac{8\omega}{\pi} a_3; \\ & 8\omega^4 A_{0,4} + 2\omega^2 A_{2,2} + 3 A_{4,0} = -\frac{15}{2}\omega^2 a_4; \\ & 5\omega^4 A_{0,5} + \omega^2 A_{2,3} + A_{4,1} = \frac{16\omega}{\pi} a_5; \\ & \frac{16}{5}\omega^6 A_{0,6} + \frac{8}{15}\omega^4 A_{2,4} + \frac{2}{5}\omega^2 A_{4,2} + A_{6,0} = -\frac{7}{2}\omega^2 a_6; \\ & 35\omega^6 A_{0,7} + 5\omega^4 A_{2,5} + 3\omega^2 A_{4,3} + 5 A_{6,1} = \frac{128\omega}{\pi} a_7. \end{aligned} \right.$$

Les deux premières équations nous donnent, *par une seule expérience*, les coefficients $A_{0,0}$ et $A_{0,1}$, c'est-à-dire le frottement constant et le frottement visqueux.

Les deux suivantes contiennent chacune deux inconnues. Pour déterminer celles-ci, il faut faire *deux expériences, avec des périodes différentes*. On obtient ainsi $A_{0,2}$; $A_{2,0}$; $A_{0,3}$; $A_{2,1}$. On calcule de même les six coefficients suivants par *trois expériences*, puis les huit suivants par *quatre expériences*, etc. En principe *l'étude de l'amortissement permet* donc *de déterminer tous les coefficients des termes pairs en* θ.

3. *Pour obtenir les coefficients des termes impairs en* θ, il faut utiliser la *durée d'oscillation*. La perturbation exercée par le couple amortisseur sur la durée de l'oscillation simple précédente est donnée par la formule

$$(7) \qquad \pi \frac{\Delta T}{T} = \Sigma\Sigma A_{2p+1,2q} I_{p-1,q}\, \omega^{2q-2} \theta_0^{2p+2q} - \Sigma\Sigma A_{2p+1,2q+1} J_{p+1,q}\, \omega^{2q-1} \theta_0^{2p+2q+1}.$$

Si l'on trouve expérimentalement la série

$$(8) \qquad \frac{\Delta T}{T} = \Sigma b_n \theta_0^n,$$

en identifiant (7) et (8) et procédant exactement comme ci-dessus, on peut calculer tous les coefficients des puissances impaires de θ.

En réunissant les deux méthodes, on obtient finalement le développement complet.

HYDRAULIQUE. — *Passage du régime visqueux au régime hydraulique pour la translation d'un solide dans l'eau*. Note [1] de M. **R. Serville**, transmise par M. Paul Sabatier.

J'ai montré [2] que la résistance $\mathcal{R}$ de l'air sur un solide (plan, sphère, cône) est de la forme bv^2 (régime hydraulique) au-dessus d'une certaine vitesse v_2, puis que $\mathcal{R}$ prend la forme $av + bv^2$ (régime intermédiaire), v étant compris entre les vitesses critiques v_2 et v_1, pour devenir, comme première approximation, de la forme av (régime visqueux) quand v est au-dessous de v_1.

Pour déterminer la loi exacte de la résistance dans le régime visqueux,

---

(1) Séance du 22 février 1932.

(2) *Thèse de doctorat. Études sur le pendule conique* (*Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, 3e série, 15, 1923, p. 87).

je supprime le pivot de mon manège [1] que je suspends à un fil d'acier de $D = 0^{mm},1$, long de 950^{cm}, dont la torsion mesure le couple moteur. Je détermine la vitesse par la rotation d'un cercle divisé que porte l'axe vertical du manège. La précision est du 1/200 (tous les nombres ne diffèrent des extrêmes que de moins de 1/100).

Le manège, dont le bras R mesure 125^{cm}, est immergé dans une cuve souterraine remplie d'eau. A l'extrémité du bras, je place le corps; j'impose le couple moteur P et je détermine la vitesse limite v. Je coupe ensuite le bras près du bord intérieur du corps que je retire et je détermine le couple de correction p, le manège vide, pour la même vitesse v: le couple moteur net est $P - p$. La résistance $\mathcal{R}$ est alors donnée par la relation

$$P - p = R\mathcal{R}.$$

Par des mesures préliminaires, je montre que le rayon de 125^{cm} est suffisant pour assimiler rotation et translation, que l'action de la surface libre de l'eau et des parois de la cuve est négligeable.

1° Imposons un couple moteur, abandonnons le manège sans vitesse initiale : déterminons la courbe de départ. *La vitesse limite v n'est atteinte qu'après une course de* 20 *diamètres* (200^{cm} pour un corps de $D = 10^{cm}$), soit pour $v = 0,04$ une attente de près de deux heures. Après une course de 15 diamètres, la vitesse est encore inférieure de 1 : 100 à la vitesse v, ce qui prouve combien est longue la trajectoire que doit parcourir le corps avant que, le mouvement s'étant propagé de couches en couches, le régime permanent soit atteint. De là résulte que l'expérience du disque oscillant de Coulomb ne permet pas de conclure à une résistance proportionnelle à la vitesse pour le cas de la translation.

2° Pour des vitesses inférieures à $0^{cm},1$, *la résistance*, fonction du maître couple, *est indépendante de la forme du corps*. Le disque circulaire, la sphère, l'hémisphère creux présentant à l'avant sa face concave puis sa face convexe, le cône plein présentant à l'avant sa pointe puis son plan (tous ces corps de même diamètre $D = 10^{cm}$) ont la même résistance : la courbe $\mathcal{R}(v)$, de l'origine à $v = 0^{cm},1$, est la même pour tous ces corps. A partir de $v = 0,1$, les courbes se séparent, $\mathcal{R}$ devenant plus grand pour le plan que pour la sphère.

3° Pour tous ces corps, dès l'origine, *$\mathcal{R}$ croît plus vite que v :* la loi de Coulomb $\mathcal{R} = av$ n'est qu'une grossière approximation. Voici les résultats

---

[1] Pour la description du manège, voir ma *Thèse*, p. 113.

pour le disque (la première ligne étant commune à tous les corps) :

$P-p$	0,00362	0,00713	0,0149	0,0265	0,0526	0,0830
Vitesse v	0,0106	0,0157	0,249	0,0380	0,0654	0,0951
$P-p$	0,152	0,230	0,385	0,549	0,642	0,740
Vitesse v	0,137	0,182	0,246	0,304	0,332	0,360

De ces expériences résulte que les lignes de courant dépendent de la vitesse et que les théories (Stokes, Oseen) qui conduisent à des lois $\mathcal{R} = av$ ne représentent pas les phénomènes.

4° Pour le disque, décrivons la courbe $\mathcal{R}(v)$. Quand le couple moteur croît, on reste sur la courbe V du régime visqueux, définie par les nombres du tableau. Pour $v = 0^{cm},36$ ($t^{o} = 11^{o},2$; $D = 10^{cm}$) le nombre de Reynolds est $N = 300$. En ce point, une augmentation du couple moteur donne une diminution de vitesse : on passe sur la courbe I du régime intermédiaire que l'on décrit jusqu'à la courbe H du régime hydraulique. De cette courbe, en diminuant successivement le couple moteur, on décrit la courbe H puis la courbe I; au point $v = 0^{cm},36$, on ne revient pas sur la courbe V et l'on décrit la courbe I de $v = 0^{cm},36$ à $v = 0^{cm},04$ (nombre de Reynolds de 300 à 33). Au-dessous de cette vitesse on repasse sur la courbe V et comme les courbes I, V divergent quand on s'approche de l'origine, au moment du retour sur la courbe V, une diminution du couple moteur triple la vitesse. Ainsi *on retrouve les deux courbes décrites par Reynolds et Couette pour l'écoulement* et l'on peut à son gré se placer sur l'une ou l'autre courbe, dans l'intervalle qui leur est commun, de $v = 0^{cm},04$ à $v = 0^{cm},34$.

Pour la sphère, on reste dans le régime visqueux jusqu'à $v = 0^{cm},50$ (nombre de Reynolds $N = 400$). Certains physiciens n'ont pu conserver le régime visqueux au delà de $N = 50$, en eau agitée. Mon résultat s'explique par le repos complet de l'eau, qui exige une attente de deux jours avant chaque expérience.

5° Je détermine les courbes $\mathcal{R}(v)$ pour des sphères de diamètre $D = 5$, 10, 14 et $18^{cm},5$. Pour une même vitesse, $\mathcal{R}(D)$ *croît plus vite que* D : la loi de similitude n'est pas vérifiée.

Pour la sphère $D = 18^{cm},5$, à la vitesse $v = 0^{cm},2$, la résistance est 19 fois plus grande que ne le veut la formule de Stokes.

6° Je détermine les courbes $\mathcal{R}(v)$ pour des cylindres de $D = 10$; 7; 2; 0,5; 0,2 et $0^{cm},012$. Pour $D = 10^{cm}$ la courbe $\mathcal{R}(v)$ part de l'origine comme une parabole $\mathcal{R} = av^2$. A vitesse constante, construisons la courbe $\mathcal{R}(D)$: quand D tend vers zéro, $\mathcal{R}$ tend vers une valeur supérieure à zéro.

7° Pour étudier la modification des lignes de courant au moment du passage du régime visqueux au régime intermédiaire, j'observe la chute d'une sphère de $D = 4^{cm},8$ dans un vase en verre plein d'eau.

Jusqu'à $v = 0^{cm},74$, on se trouve dans le régime visqueux (laminaire), les couches d'eau se recouvrent régulièrement dans la queue, sans tourbillon. Examinons les poussières qui se trouvent à 1^{mm} au-dessus de la calotte de la sphère du côté de la queue. Elles ont toutes un mouvement axipète (l'axe Δ de symétrie est la trajectoire du centre de la sphère).

Pour $v = 0,72$, certaines poussières prennent un mouvement axifuge : il naît un lent tourbillon unique, corrélativement la sphère est déviée : tourbillon et déviation indéfiniment de même sens. La mesure de $\mathcal{R}$ montre que l'on n'est plus sur la courbe du régime visqueux. Pour $v = 1,4$, le tourbillon unique est remplacé par un autre tourbillon de révolution autour de Δ : c'est le régime intermédiaire.

Pour $v = 5$, ce tourbillon grossit, la sphère est projetée, puis oscille : on entre dans le régime hydraulique.

HYDRAULIQUE FLUVIALE. — *Sur l'ajustement mathématique des courbes de débits d'un cours d'eau.* Note de M. **Robert Gibrat**, présentée par M. E. Jouguet.

Les différentes observations de débit faites à des intervalles égaux peuvent servir à définir une courbe de fréquence des débits et par sommation une courbe de régime donnant la fréquence des observations inférieures ou égales à un débit donné. L'ajustement mathématique de ces courbes présente un grand intérêt pour la détermination des caractéristiques principales de l'aménagement hydro-électrique d'un cours d'eau.

Soit t le nombre de jours où, pendant une période T, on a observé un débit inférieur ou égal à q, la formule d'ajustement que nous proposons pour la courbe de régime résulte de la combinaison des deux équations suivantes :

$$\text{(A)} \qquad \left\{ \begin{aligned} \frac{t}{T} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{z} e^{-z^2}\, dz, \\ z &= a \log(q - q_0) + b, \end{aligned} \right.$$

a, b, q_0 sont trois constantes qui seront déterminées de façon à rendre l'ajustement le meilleur possible. La figure montre, dans un cas particulier

pris au hasard, la grande fidélité de l'ajustement. La courbe en traits discontinus donne l'ajustement obtenu par la formule parabolique à trois constantes utilisée jusqu'ici [1]

$$(B) \qquad q = A + Kt^n.$$

Nous proposons comme indice d'irrégularité du cours d'eau la quantité $100/a$: elle varie en effet dans le même sens que tous les indices statistiques que l'on a pu proposer, rapport des quartils, interquartil relatif, écart quadratique, asymétrie, voussure, etc. Il est facile de montrer que l'on a la relation

$$\log\frac{Q - q_0}{S - q_0} = \frac{1}{4a^2 \log e},$$

Q étant le débit moyen et S le débit médian ou semi-permanent. On peut à l'aide des formules A obtenir les courbes de débits moyens industriels, des coefficients d'utilisation, etc. Nous n'insisterons pas ici sur ce sujet.

La formule (B) est essentiellement empirique; au contraire l'interprétation théorique des formules (A) est très facile à découvrir : la courbe de fréquence des logarithmes des débits comptés à partir du débit minimum q_0 est une courbe en cloche de Gauss. On sait que cette dernière courbe est obtenue si les causes qui agissent sur un phénomène pour faire varier sa grandeur satisfont à trois conditions : elles sont nombreuses, leur effet est *indépendant* de celui des autres, l'effet de chaque cause est petit vis-à-vis de la somme des effets. En remplaçant dans l'énoncé précédent le mot indépendant par le mot *proportionnel*, on obtient les équations (A), aussi donnons-nous à la loi de probabilités représentée par ces formules, le nom de loi de l'effet proportionnel. Nous avons montré ailleurs [2] comment cette loi s'appliquait aux grandeurs économiques telles que les inégalités de richesse, la concentration des entreprises industrielles, la population des villes, les statistiques de famille, etc. L'exemple précédent, qui s'étend

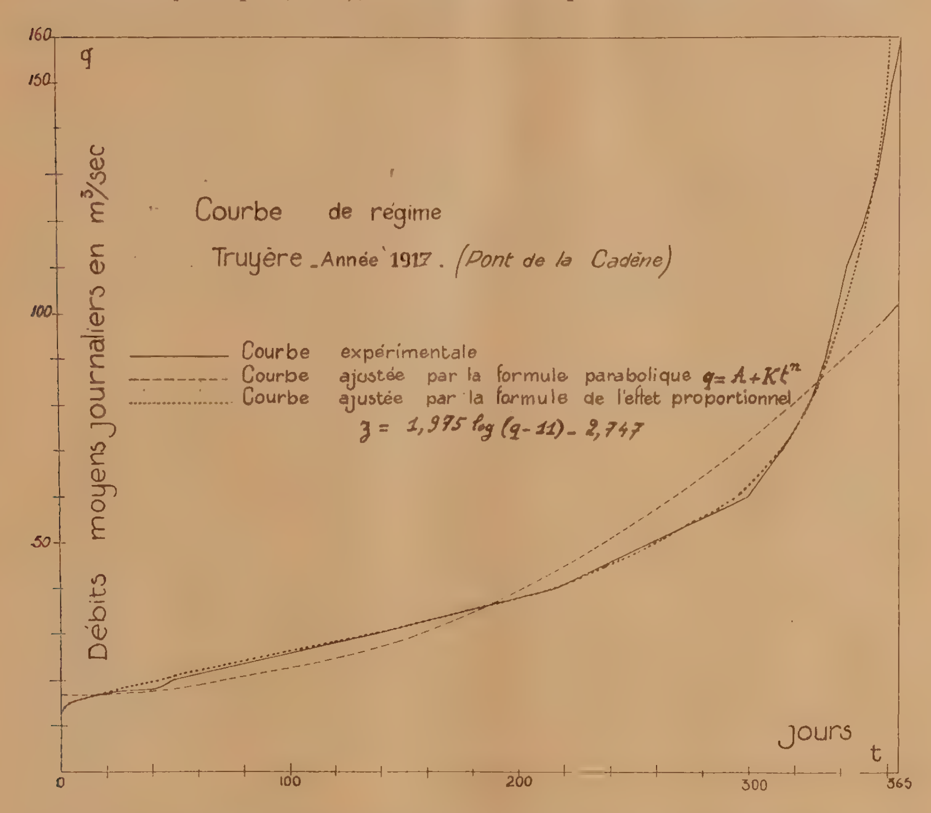
---

[1] Coutagne, *Considérations sur les éléments caractéristiques du régime d'un cours d'eau* (*Revue générale de l'Électricité*, 8, 1920, p. 265).

[2] Gibrat, *Les inégalités économiques*, 1931, p. 1 à 292 et, dans le *Bulletin de la Statistique générale de la France*, 19, 1930, p. 469 : *Une loi nouvelle des répartitions économiques, la loi de l'effet proportionnel.*

On y trouvera les formules mathématiques et les méthodes d'ajustement nécessitées par la loi.

sans difficulté à de nombreuses applications météorologiques (précipitations atmosphériques, etc.), nous fait croire que la formule de Gauss n'est



qu'une approximation de la précédente, valable lorsque les variations relatives diffèrent peu des variations absolues dans le champ de la grandeur considérée.

La loi de l'effet proportionnel n'est d'ailleurs aussi qu'un cas particulier de celles obtenues en supposant ([1]) qu'une fonction quelconque de la variable suit la loi de Gauss.

([1]) Kapteyn, *Skew Frequency Curves*, 1903.

AÉRODYNAMIQUE. — *Ondes balistiques planes obliques et ondes coniques. Application à l'étude de la résistance de l'air.* Note [1] de M. F. **Bourquard**, présentée par M. Ernest Esclangon.

I. Hugoniot a établi la théorie des ondes planes et l'a appliquée en particulier à l'étude de la résistance de l'air sur un plan illimité avançant dans la direction de la normale.

J'ai étendu l'application de la théorie des ondes planes d'Hugoniot à l'étude des ondes balistiques planes qui peuvent être produites soit par une portion de plan avançant dans une direction oblique, soit par des dièdres, soit plus généralement par certains profils cylindriques.

J'ai en outre établi certaines propriétés des ondes balistiques produites par un cône de révolution avançant dans la direction de son axe.

Pour faire ces études je me suis servi de diagrammes de vitesses analogues à des hodographes.

J'avais déjà indiqué le principe de ces calculs dans le texte primitif d'un Mémoire (*surface d'onde et rayon sonore*) remis en 1928 au *Mémorial d'Artillerie* pour publication. La partie correspondante du texte, qui figure d'ailleurs dans les premières épreuves qui m'avaient été remises pour corrections a été supprimée dans le texte publié en 1929, le Comité de rédaction du *Mémorial* m'ayant demandé, en raison des résultats obtenus entre temps, de réserver cette publication pour un Mémoire distinct du précédent. Le nouveau Mémoire remis au *Mémorial* au début de 1930 paraîtra incessamment.

M. von Busemann (*Verdichtungsstosze in ebenen Gasströmungen*, *Congrès d'aérodynamique* d'Aix-la-Chapelle, 1929, paru en 1930) indique le principe des calculs pour les dièdres et pour certains profils cylindriques, mais où il n'aborde pas l'onde conique. Les résultats qui suivent sont nouveaux.

II. *Ondes de compression produites par un dièdre.* — Les résultats obtenus se traduisent par un réseau de courbes donnant la résistance de l'air en fonction de la vitesse u_1 et d'un coefficient de forme α (angle des faces du dièdre et de u_1). En outre, j'ai suivi, à l'aide de courbes appropriées les déformations des diagrammes lorsque les données varient.

---

(1) Séance du 15 février 1932.

La vitesse nécessaire à la formation d'une onde balistique de compression, correspondant à un régime permanent, dépend de α. Cette vitesse est égale à la vitesse du son a_1 pour $\alpha = 0$; elle est infinie pour $\alpha = 50^G,65$ environ (lorsque le rapport des chaleurs spécifiques $C/c = \gamma = 1,4$); au delà pour $\alpha > 50^G,65$ il n'y a plus possibilité d'un régime permanent, il en est de même pour les vitesses insuffisantes pour qu'il se forme une onde balistique (résultat intéressant pour la discussion du paradoxe de d'Alembert).

Pour les vitesses susceptibles de provoquer la formation d'ondes balistiques, l'équation du troisième degré qui permet de résoudre la question donne deux mouvements acceptables. J'ai interprété ces deux mouvements par l'étude de la stabilité des régimes permanents correspondants et par l'étude des mouvements qui précèdent l'établissement des régimes permanents.

La troisième solution de l'équation sus-visée est à rejeter en raison des inégalités restrictives qui limitent l'application des formules employées.

Je montre qu'à partir d'une vitesse que je calcule et que je désigne sous le nom de vitesse critique, l'un des mouvements acceptables est tel, qu'en tout point, la vitesse relative de l'air par rapport au solide est plus grande que la vitesse du son.

Pour ce mouvement, la stabilité est assurée et les résultats obtenus s'appliquent même si le dièdre ou le demi-plan ne sont pas illimités.

Lorsque u_1 croît à partir de la vitesse critique, la variation de pression passe par un minimum. La pression et la température après le passage de l'onde croissent indéfiniment, mais la contraction tend vers une valeur finie, indépendante de α.

Pour faciliter les calculs ci-dessus j'ai mis sous une forme nouvelle les équations d'Hugoniot.

III. *Ondes de dépression produite par un dièdre.* — Les résultats nouveaux obtenus se traduisent par un réseau de courbes donnant la résistance de l'air en fonction de la vitesse U_1 du dièdre et d'un coefficient de forme α (angle de U_1 et de la face du dièdre considérée).

Pour une valeur de α donnée, lorsque u_1 croît à partir de la vitesse du son a_1 la résistance de l'air décroît, passe un minimum pour croître ensuite.

Lorsque α varie la résistance augmente avec α.

Ces résultats supposent que l'air glisse sur la face considérée du dièdre et n'est pas entraîné dans le mouvement à la vitesse u_1. En fait un tel entraînement peut se produire et je montre qu'il existe une suite continue de mouvements de régime permanents compatibles avec les données. L'air

entraîné est alors limité par un plan de glissement se détachant de l'arête du dièdre. Cette suite continue de mouvements permanents possibles offre une certaine analogie avec la suite continue des positions d'équilibre que l'on rencontre en statique dans l'étude des équilibres indifférents.

IV. *Ondes coniques de révolution.* — Je montre que ces ondes peuvent être produites par une surface conique de révolution, de sommet S, se déplaçant dans la direction de son axe SX. Des considérations de similitudes cinématiques me montrent que, pour le régime permanent, les surfaces d'égales pressions ou d'égale vitesse sont des surfaces coniques de révolution de sommet S et d'axe SX. En écrivant que la pression, la densité, la vitesse, etc. en un point M sont des fonctions de l'angle $MSX = \Theta$, je ramène les équations aux dérivées partielles du mouvement à des équations différentielles que j'intègre par la méthode classique des calculs par arcs.

L'hodographe, relatif à un point O, est caractérisé par des propriétés de la tangente et du rayon de courbure. Cet hodographe comprend une partie rectiligne U_1U_2 correspondant à la variation brusque de la vitesse au passage de la surface d'onde et une partie curviligne U_2U_3 correspondant à la variation continue de la vitesse à l'intérieur de l'onde. La partie U_1U_2 est un diagramme rencontré dans l'étude des ondes produites par un dièdre. L'arc U_2U_3 est tangent en U_2 à U_1U_2. Le centre de courbure de U_2U_3 en U_3 est le point C tel que $\overline{OC} = 2\,\overline{OU_3}$; $\overline{OC}$ et OU_3 ayant la direction de la surface du cône.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Champ électromagnétique produit par un fil parcouru par un courant alternatif sinusoïdal au-dessus d'une couche conductrice.* Note de M. **Dubourdieu**, présentée par M. J. Hadamard.

Soit $Oxyz$ un système de coordonnées rectangulaires. On suppose l'espace rempli par un milieu de conductibilité σ_0, de constante diélectrique ε_0 et de perméabilité $\mu_0 = 1$ sauf dans la région $-\delta \leqq z \leqq 0$ qui est remplie par un milieu dont les constantes électromagnétiques ont pour valeur σ, ε, $\mu = 1$. Soit d'autre part $y = 0$, $z = d$ l'équation du fil indéfini F qui est parcouru par un courant $I = I_0 e^{-i\omega t}$. L'état de régime du champ électromagnétique ($\vec{E}$, champ électrique; $\vec{H}$ champ magnétique) produit par ce courant s'obtient en cherchant les solutions des équations de Maxwell de la forme

$$\vec{E} = \vec{\mathcal{E}} e^{-i\omega t}, \qquad \vec{H} = \vec{\mathcal{H}} e^{-i\omega t}.$$

où $\vec{\mathcal{E}}$ et $\vec{\mathcal{H}}$ sont indépendants du temps et doivent satisfaire d'une part aux conditions de régularité et de symétrie, et d'autre part aux conditions aux limites, imposées par la nature du problème. La solution est unique et elle est fournie par les relations

$$\mathcal{H}_x = 0, \qquad \mathcal{H}_y = \frac{\partial \Pi}{\partial z}, \qquad \mathcal{H}_z = -\frac{\partial \Pi}{\partial y};$$
$$\mathcal{E}_x = i\omega\mu\Pi, \qquad \mathcal{E}_y = 0, \qquad \mathcal{E}_z = 0;$$

où Π est une fonction de y et z qui a des expressions différentes suivant qu'on se propose de calculer le champ dans l'une des trois régions

$$(\text{I}) \quad z \geqq 0; \qquad (\text{II}) \quad -\delta \leqq z \leqq 0; \qquad (\text{III}) \quad z \leqq -\delta.$$

Dans la région (I), par exemple, on trouve

$$\Pi = \Pi_0 + \Pi'_0 + \Pi''.$$

1° Π_0 correspond au champ (dit *incident*) que produirait le fil si la couche $(-\delta \leqq z \leqq 0)$ n'existait pas. Elle est donnée par la relation

$$\Pi_0 = i\pi I_0 H_1\left[k_0\sqrt{y^2 + (z-d)^2}\right] = 2 I_0 \int_0^{+\infty} \cos\lambda y \, e^{-\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}\,|z-d|} \frac{d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}},$$

où

$$k_0^2 = \omega(\omega\varepsilon_0 + i\,4\pi\sigma_0),$$

et où H_1 représente la première fonction de Hankel.

2° Π'_0 correspond au champ (dit *réfléchi*) que produirait dans la région (I) un fil symétrique de F par rapport à la surface supérieure $z = 0$ de la couche

$$\Pi'_0 = i\pi I_0 H_1\left[k_0\sqrt{y^2 + (z+d)^2}\right] = 2 I_0 \int_0^{+\infty} \cos\lambda y \, e^{-\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}\,(z+d)} \frac{d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}}.$$

3° Π'' fournit un troisième champ qui vient se superposer aux deux premiers : elle est égale à

$$\Pi'' = 4 I_0 \int_0^{+\infty} \frac{N - P\, e^{-2\sqrt{\lambda^2 - k^2}\,\delta}}{N^2 - P^2\, e^{-2\sqrt{\lambda^2 - k^2}\,\delta}} \cos\lambda y \, e^{-\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}\,(z+d)}\, d\lambda,$$

où

$$k^2 = \omega(\omega\varepsilon + i\,4\pi\sigma); \qquad N = \sqrt{\lambda^2 - k_0^2} + \sqrt{\lambda^2 - k^2}; \qquad P = \sqrt{\lambda^2 - k_0^2} - \sqrt{\lambda^2 - k^2}.$$

On aurait des expressions analogues dans les régions (II) et (III).

Si le premier milieu est l'air, et si la couche est formée par un milieu

conducteur, on peut, dans les expressions précédentes, négliger k_0 ainsi que $\omega^2\varepsilon$ et faire $k^2 = i\,4\pi\sigma\omega$; on remarquera que, Π_0 et Π'_0 présentant pour $k_0 = 0$ la même singularité logarithmique, il vient

$$\Pi_0 - \Pi'_0 = 2I \log \frac{\sqrt{y^2 + (z + d)^2}}{\sqrt{y^2 + (z - d)^2}}.$$

Si la couche est très conductrice, on constate qu'il y a réflexion totale, c'est-à-dire que Π'' devient négligeable.

L'étude des expressions précédentes donne lieu à une discussion théorique intéressante qui est étroitement liée à la nature des points singuliers du noyau qui figure dans l'intégrale Π''. On est ainsi conduit, suivant les ordres de grandeur respectifs des quantités $\sqrt{\sigma}\delta$, $\sqrt{\sigma}d$, $\sqrt{\sigma}y$, $\sqrt{\sigma}z$, à des expressions asymptotiques du champ électromagnétique.

Deux cas particulièrement intéressants correspondent :

1° à $\delta = \infty$ cas qui a déjà été étudié par Pollaczeck (*Elektrische Nachrichtentechnik*, 1926);

2° au cas d'une couche d'épaisseur infiniment petite. Dans celui-ci on peut aisément trouver des expressions asymptotiques qui s'expriment par des logarithmes intégraux; si l'on suppose de plus que lorsque l'épaisseur tend vers zéro, la conductibilité σ croît de manière que le produit $\sigma\delta$ tende vers une limite finie égale à la conductibilité superficielle, on retombe sur des formules qui ont été déjà données par M. Levi-Civita (*Rendiconti della Reale Academia dei Lincei*, 2, 1902).

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Coulabilité des alliages. Relation avec l'intervalle de solidification.* Note (1) de MM. **A. Portevin** et **P. Bastien**, présentée par M. L. Guillet.

Nous avons fait ressortir (2) l'importance des divers facteurs spécifiques sur la coulabilité des métaux purs, coulabilité mesurée par la longueur Λ d'une spirale plane et horizontale alimentée à son origine. Il importait de dégager ensuite les lois concernant la coulabilité des alliages et de compléter les résultats obtenus dans cet ordre d'idées (2).

(1) Séance du 15 février 1932.

(2) Guillet et Portevin (*Comptes rendus*, 183, 1926, p. 634) ont montré le maximum de Λ pour les eutectiques, en donnant comme exemple les alliages plomb-étain et plomb-bismuth.

Il est évident que cette coulabilité dépend du processus de solidification défini par les courbes de solidification et le faciès de cristallisation qui conditionne le mouvement des cristaux et leur arrêt dans le moule. Pour étudier ces facteurs, il faut maintenir rigoureusement constant le moule et avoir des conditions de coulée comparables entre elles; nous avons adopté le moule métallique en fonte déjà utilisé dans nos précédentes expériences, ce qui nous limitait aux alliages de métaux facilement fusibles: étain, antimoine, plomb, cadmium, etc., et nous avons opéré avec $\Theta - F$ constant (Θ température de coulée, F température du début de solidification) puisque, en première approximation, la coulabilité croît proportionnellement à cet écart, appelé parfois « surchauffe liquide ».

En choisissant des diagrammes binaires types réunissant les divers cas élémentaires de solidification (miscibilité limitée avec eutectique, composé défini avec maximum ou avec péritectique), il nous est apparu se dégager des résultats trouvés, les lois suivantes :

1° La coulabilité varie en sens inverse de l'intervalle de solidification, elle présente donc un maximum relatif lorsque la fusion est congruente : métaux purs, eutectiques, maximum du liquidus et est minimum pour les solutions solides saturées [1].

2° La coulabilité dépend du faciès de solidification et est relativement beaucoup plus grande lorsque le liquide donne naissance à des cristaux convexes (composés définis) que lorsqu'il fournit des dendrites (solutions solides voisines des métaux purs).

Comme exemple d'application de ces lois, nous donnons les résultats relatifs aux alliages plomb-antimoine et cadmium-antimoine; les figures (I) et (II) donnent les courbes de variation de Λ en fonction de la composition des alliages et nous avons fait figurer, sur les figures, les lignes de solidification correspondantes de façon à mettre en évidence la relation entre l'intervalle de solidification et Λ. Le maximum de Λ extrêmement aigu pour le composé défini SbCd montre la superposition des deux facteurs signalés plus haut : intervalle de solidification et faciès de cristallisation.

---

(1) Si les expériences sont faites à Θ constant, au lieu de $\Theta - F$ constant, l'influence de l'accroissement de la surchauffe liquide peut l'emporter sur celle de l'augmentation de l'intervalle de solidification et l'on trouve, dans ce cas, que Λ croît avec l'intervalle de solidification. Nous avons ainsi trouvé que, pour Θ constant (égal à 800°), l'addition d'aluminium ou de cuivre élève la coulabilité du magnésium, l'aluminium ayant d'ailleurs, à cet égard, une action supérieure à celle du cuivre.

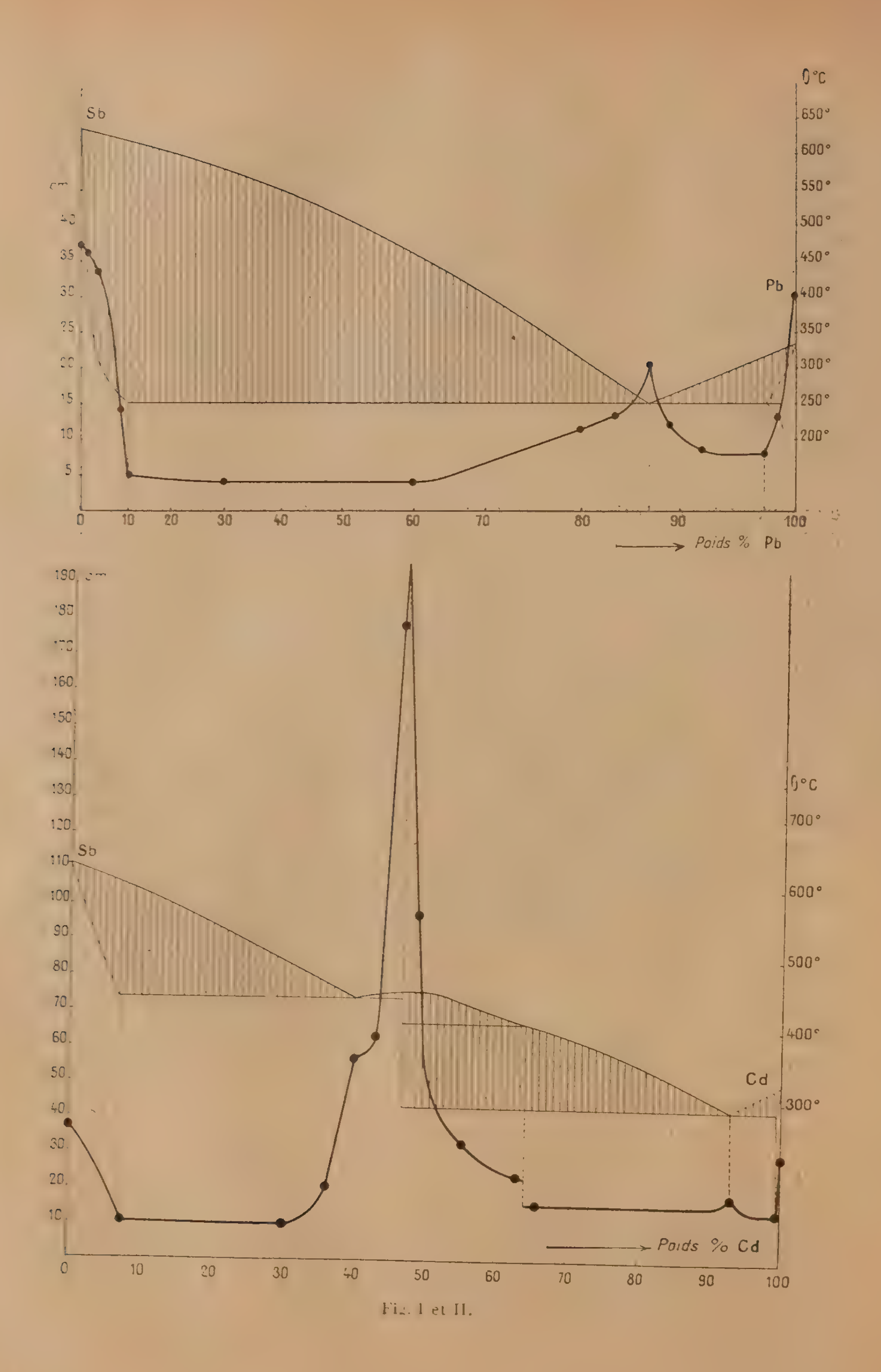

Sb
Pb
θ°C
650°
600°
550°
500°
450°
400°
350°
300°
250°
200°
Poids % Pb
Sb
Cd
700°
600°
500°
400°
300°
Poids % Cd

Fig. I et II.

Ces résultats prouvent, une fois encore, s'il en était besoin, la différence entre la fluidité et la coulabilité, dont la fluidité n'est qu'un des facteurs secondaires.

Ces lois nous ont permis d'interpréter correctement les courbes de coulabilité des alliages de magnésium : magnésium-aluminium et magnésium-cuivre, alliages pour lesquels l'oxydation et la formation d'une pellicule élastique de magnésie peuvent perturber la simplicité des résultats. Nous avons étudié l'influence des refusions successives sur la coulabilité des alliages de magnésium et trouvé que A commence à croître par suite des variations de composition chimique, passe par un maximum, puis décroît régulièrement lorsque l'épaississement du métal, dû à la présence d'oxyde et de nitrure, l'emporte sur le précédent facteur.

ÉLECTRICITÉ. — *Contribution à l'étude expérimentale de l'induction électrique*. Note de MM. **A. Turpain** et **H. Sabatier**, présentée par M. A. Cotton.

Lorsque deux postes de T. S. F., l'un émetteur, l'autre récepteur, munis chacun d'une antenne *unifilaire*, sont en relation, on admet que l'antenne émettrice joue le rôle d'inducteur au regard de l'antenne réceptrice jouant celui d'induit. La transmission d'un poste à l'autre a, dès la réalisation des expériences de Hertz, été considérée comme une extension de l'action que, dans le phénomène de l'induction, le circuit inducteur produit sur le circuit induit.

Or, dans le cas de deux antennes *unifilaires*, fixes l'une par rapport à l'autre, il ne peut être question d'invoquer une variation du flux d'induction Φ, grandeur essentiellement constituée par le produit d'un champ H par une surface S; $\Phi = HS$. Dans le cas d'antennes unifilaires dont le diamètre du fil est de l'ordre du millimètre, antennes situées à plusieurs dizaines de kilomètres l'une de l'autre, la surface S du conducteur induit est nulle. La question suivante, *d'ordre purement expérimental*, se pose : la variation du seul champ H suffit-elle à créer l'induction? Suffit-il que le nombre de lignes de force frappant un conducteur filiforme varie avec le temps pour que ce conducteur soit le siège d'un effet d'induction?

Des nombreuses expériences que nous avons effectuées sur cette question nous résumerons les principales :

Circuit induit ouvert. — Un conducteur filiforme, rectiligne sur environ six mètres,

est le siège d'un courant [illegible] est l'inducteur. Deux fils rectilignes, isolés, de [illegible] chacun, séparés seulement par leur isolant de l'inducteur, flanquent ce dernier. Ils sont [illegible] à la suite l'un de l'autre; deux de leurs extrémités, celles immédiatement voisines, sont reliées par un double conducteur soigneusement torsadé aux bornes d'un galvanomètre de très grande sensibilité. Une série d'expériences a été faite avec un fil de cuivre de [illegible] de diamètre comme inducteur; une autre série avec un fil inducteur formé de cuivre dans la moitié de sa longueur [illegible] et de fer pour l'autre moitié, les deux [illegible] étant de même diamètre. Rappelons qu'on admet que le coefficient de self-induction L d'un conducteur filiforme varie avec la perméabilité du métal qui le constitue : $L(\text{cm}) = 2l(1/2 - 2\log_e r)$. Les fils de cuivre jouant le rôle d'induits sont reliés au galvanomètre soit simultanément, soit successivement.

CIRCUIT INDUIT FERMÉ. — *Deux dispositifs*. — *Dispositif a*. — Deux cadres carrés en bois de [illegible] de côté [illegible] d'épaisseur, exactement identiques, sont placés côte à côte, dans le même plan, un côté de l'un des cadres à [illegible] d'un côté de l'autre. Appliqués ainsi sur une plaque mince de bois rigoureusement plane, ces cadres forment un rectangle de [illegible] sur [illegible]. On enroule en S autour des cadres un fil de cuivre de [illegible] de diamètre, recouvert de trois couches donnant [illegible] de diamètre, [illegible]. Le dispositif présente ainsi cinq enroulements sur chacun des cadres, dont les côtés rectilignes se trouvent exactement côte à côte dans l'espacement [illegible] entre les cadres. Ce dispositif est inséré entre les pôles d'un électro-aimant de Faraday muni de pièces polaires circulaires de [illegible] de diamètre. Le milieu de l'intervalle des cadres coïncide avec le centre des pièces polaires. Les effets d'induction sur les surfaces des enroulements se compensent exactement vu l'enroulement en S; par contre les actions des lignes de force du champ de l'électro-aimant sur chacun des dix fils situés en face d'un des diamètres des pièces polaires s'ajouteront, si ces actions existent.

Dispositif b. — On dispose comme suit dix enroulements sur l'électro-aimant de Faraday. Chaque enroulement est exactement dans un plan vertical, l'un des côtés de l'enroulement suivant rigoureusement l'axe même d'une des bobines de l'électro-aimant. Ainsi aucun flux d'induction ne peut traverser ces enroulements, leur surface étant exactement dans le plan des lignes de force du champ. Par contre ces lignes de force frappent chacun des dix fils formant l'un des côtés des dix enroulements.

Les dispositifs *a* et *b* sont reliés au galvanomètre par un double conducteur soigneusement torsadé.

Résultats. — 1° Aucun de ces dispositifs, ni d'ailleurs plusieurs autres non décrits ici, ne nous a permis de déceler un effet d'induction dû *uniquement* au choc des lignes de force du champ sur un conducteur filiforme, cela ni à la fermeture, ni à l'ouverture du circuit inducteur. L'intensité du courant inducteur a varié de 2 ampères à 10 et à 30 ampères. Deux galvanomètres successivement employés permettent de déceler [illegible] et [illegible] d'ampère.

2° Au cours de ces expériences un effet électrostatique détermine une

déviation *permanente* du galvanomètre lorsqu'on n'a pas soin, par une mise à la terre convenable, de se débarrasser des charges électrostatiques produites. Nous avons employé, pour rompre le circuit inducteur, concurremment un interrupteur bipolaire et un interrupteur unipolaire. Les signes des charges électrostatiques ont été déterminés au cours de ces expériences à l'aide de l'électroscope condensateur de Volta. On a, à cette occasion, observé que lorsqu'un conducteur isolé, soit au coton, soit à la gutta, est mis en relation avec *l'un seul des pôles* d'une source d'énergie électrique (batterie d'accumulateurs de 120 volts, cas de l'emploi de l'interrupteur unipolaire), les conducteurs utilisés (fils *isolés* reliant la source aux ampèremètres, aux rhéostats et au circuit inducteur) restent capables de charger l'électroscope, alors même qu'ils ne sont plus en contact avec l'un des pôles de la source et cela un quart d'heure parfois après leur déconnexion d'avec la source. Effet vraisemblablement dû aux charges résiduelles que leur isolant conserve.

3° Alors que les galvanomètres de très grande sensibilité employés sont incapables de déceler aucun effet d'induction, il nous a été possible, en employant un écouteur téléphonique (type utilisé en T.S.F., résistance : 2000 ohms) d'observer un léger toc au téléphone substitué au galvanomètre pour la recherche des effets d'induction dans les dispositifs ci-dessus décrits. Toutefois ces tocs se produisent alors qu'*un seul pôle* de la source est relié au circuit inducteur et même alors qu'un conducteur récemment relié à la source mais qui vient d'en être séparé est connecté au téléphone : ces tocs ne peuvent donc provenir que d'effets électrostatiques. Ce qui fut vérifié : une mise à la terre convenable débarrasse des charges électrostatiques et supprime toute production de tocs au téléphone.

POLARISATION ROTATOIRE. — *Dispersions rotatoires des solutions benzèniques de pinène α droit et de pinène β gauche.* Note [1] de M. J. **Rabinovitch**, présentée par M. A. Cotton.

J'ai mesuré la dispersion rotatoire des pinènes [2] (α et β) mélangés au benzène, pour voir si ces mélanges obéissent à la loi d'additivité. Les

---

[1] Séance du 29 février 1932.

[2] Ces pinènes proviennent de la purification de produits mis à ma disposition par M. Darmois : l'essence de pin d'Alep, qui donne le pinène α droit (p_E : 153-155°) et l'essence des Landes, qui donne le pinène β gauche (p_E : 163°).

mesures ont été faites à 20° C. dans un tube de $23^{cm},54$. Elles ont donné les résultats suivants :

1° *Dispersions des solutions de pinène α.* — Les courbes de dispersion $R = f(\lambda)$ montrent que les rotations pour chaque longueur d'onde sont proportionnelles aux concentrations (en volume) en pinène α. *Les mélanges pinène α, benzène se comportent donc comme des mélanges binaires.*

2° *Dispersion des solutions de pinène β.* — Les courbes de dispersion (*fig.* I II III et IV), qui correspondent respectivement au pinène β pur et à des solutions benzèniques contenant 75, 50 et 25 pour 100 en volume de pinène β, diffèrent des courbes théoriques II′ III′ et IV′ qui réprésentent les dispersions que l'on aurait si le mélange pinène β, benzène se comportait comme un mélange binaire ([2]).

L'activité optique du pinène β paraît, dans les solutions benzéniques, beaucoup plus grande qu'à l'état pur. On voit, d'autre part, que la radiation λ_m, pour laquelle la rotation passe par un minimum, change avec la concentration : le minimum se déplace vers les courtes longueurs d'onde quand la concentration en pinène β diminue. De plus, des mesures faites dans l'ultraviolet montrent une inversion de signe du pouvoir rotatoire pour une longueur d'onde λ_0 d'autant plus courte que la solution contient moins de pinène β.

Ces anomalies de dispersion du pouvoir rotatoire naturel en solution peuvent s'expliquer en admettant que le mélange ne reste pas binaire, mais devient ternaire, le troisième constituant étant lui-même actif.

En effet, considérons les courbes II et II′ correspondant à une proportion en volume c de pinène β. Pour une longueur d'onde λ_1, la rotation théorique est $\overline{AB} = cr_{\lambda_1}$, r_{λ_1} étant la rotation que donne le pinène β pur, tandis que la rotation mesurée est $\overline{AC} = R_{\lambda_1}$. L'écart à la loi d'additivité est représenté par $\overline{BC} = R_{\lambda_1} - cr_{\lambda_1}$. Soit c' la proportion en volume, inconnue du troisième constituant, et soit r'_{λ_1} la rotation également inconnue, qu'il donnerait s'il remplissait seul le tube polarimétrique. On a

$$R_{\lambda_1} = (c - c')r_{\lambda_1} + c'r'_{\lambda_1},$$

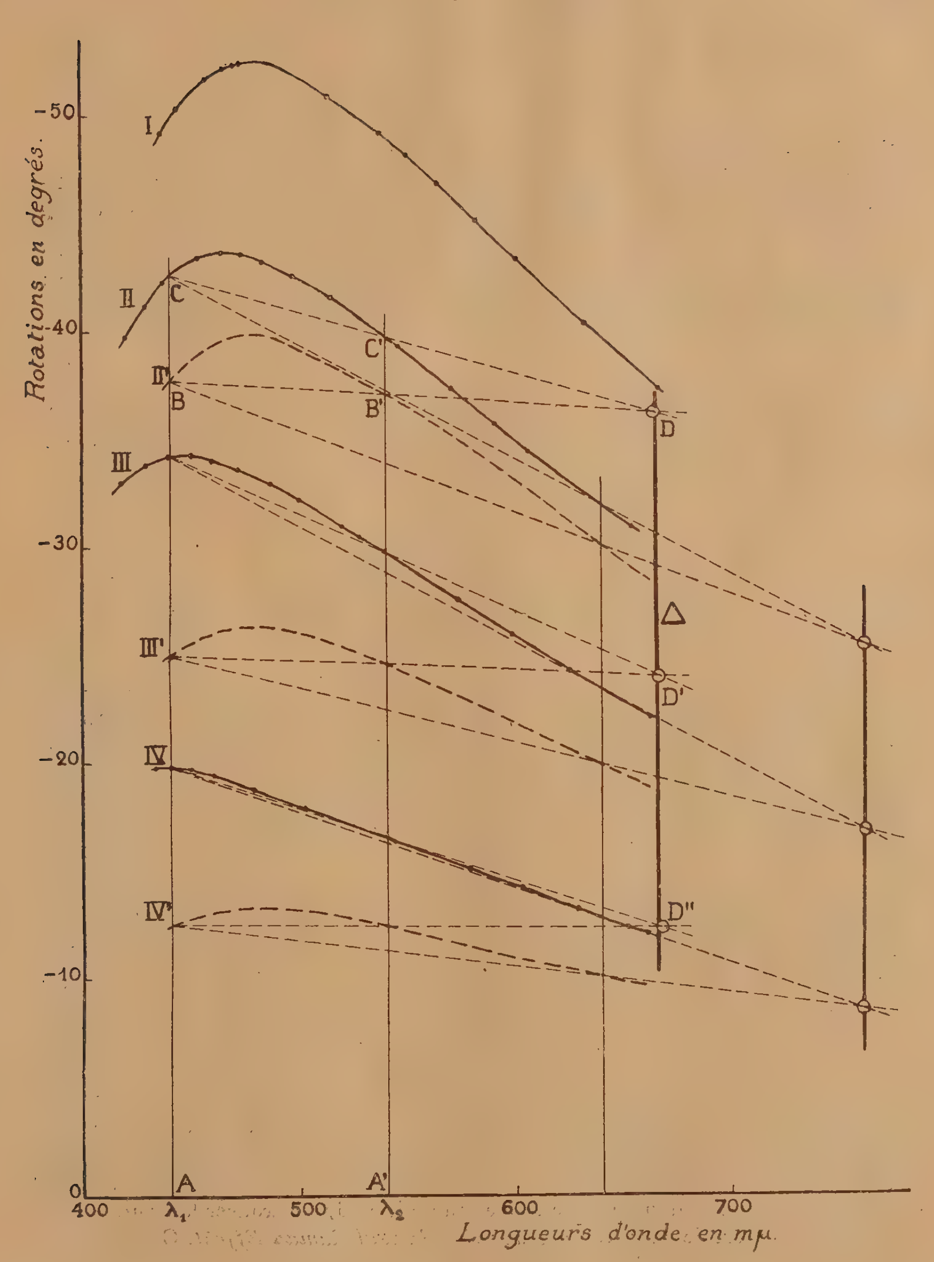
d'où

$$\overline{BC} = c'(r'_{\lambda_1} - r_{\lambda_1}).$$

De même pour une radiation λ_2 on a

$$\overline{B'C'} = c'(r'_{\lambda_2} - r_{\lambda_2}).$$

([1]) On obtient les courbes II′, III′ et IV′ en réduisant les ordonnées de la courbe I dans les rapports 3/4, 1/2 et 1/4.


Rotations en degrés.
-50
-40
-30
-20
-10
0
I
II
II'
III
III'
IV
IV'
C
C'
B
B'
D
D'
D''
Δ
A
A'
400
λ1
500
λ2
600
700
Longueurs d'onde en mμ.

Le rapport [illegible]

$$\frac{BC}{B'C'} = \frac{r'_{\lambda_1} - r_{\lambda_1}}{r'_{\lambda_2} - r_{\lambda_2}}$$

est donc indépendant des concentrations (¹).

Les droites BB′ et CC′ se coupent en un point D. Si l'on répète la construction sur des courbes correspondant à d'autres solutions, on obtient des points D′, D″, ..., *Tous ces points doivent, si notre hypothèse est correcte, se placer sur une même droite Δ parallèle à l'axe des rotations* (²). J'ai indiqué sur la figure deux séries de vérifications, en prenant successivement

$$\lambda_1 = 440^{m\mu}, \quad \lambda_2 = 540^{m\mu} \qquad \text{et} \qquad \lambda_1 = 440^{m\mu}, \quad \lambda_2 = 640^{m\mu}.$$

On voit que la vérification est satisfaisante. Comme elle peut se faire pour tout couple de valeurs de λ, on peut conclure à l'existence, dans le mélange pinène β, benzène, d'un troisième constituant.

DIFFUSION MOLÉCULAIRE. — *Effet Raman et moment dipolaire.* Note de M. **A. Kastler**, présentée par M. A. Cotton.

L'expérience montre que les raies Raman d'un corps à l'état gazeux ne sont pas à la même place qu'à l'état liquide. En général la fréquence Raman est diminuée quand on passe du gaz au liquide. La diminution, faible pour les substances non polaires, peut devenir importante lorsque les molécules possèdent un moment électrique (³). Dans H^2O par exemple, la vapeur présente une raie fine, vers 3655 cm^{-1} (⁴) alors que l'eau liquide donne une bande diffuse vers 3420 cm^{-1} présentant deux ou même trois maxima. Il existe cependant aussi des cas où la fréquence Raman est plus grande à l'état liquide qu'à l'état gazeux : dans HCN la fréquence interne du radical C≡N est accrue de 10 cm^{-1} par la liquéfaction. J'ai mesuré $\Delta\nu = 2089$ cm^{-1} dans HCN gazeux à 80° C. et 2098 cm^{-1} dans HCN liquide

(¹) Ce calcul est inspiré du Mémoire de MM. Cotton et Mouton, *Sur la biréfringence magnétique des liquides* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, **30**, 1913, p. 321).

(²) Si le solvant était lui-même actif, la méthode graphique que j'indique s'applique encore. D'une façon plus générale, si, dans un mélange de n constituants actifs, il apparaît un constituant supplémentaire et un seul, on doit retrouver la droite Δ.

(³) Vue d'ensemble dans Kohlrausch : *Der Smekal-Raman Effekt*, Chap. V.

(⁴) Daure et Kastler, *Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 1721.

à 20° C. Le changement ne peut pas être attribué à la différence de température, car la fréquence du liquide est encore la même à 65° C.

Dans CH^3COOH l'une des fréquences Raman semble plus petite à l'état gazeux qu'à l'état liquide :

Gaz	$\Delta\nu =$	855 (895*)	1820 (1795*)	2955 cm⁻¹ (¹)
Liquide	$\Delta\nu =$	895	1670	2940 cm⁻¹
Différence		− 40	+ 150	+ 15

Dans CH^3OH les fréquences observées à l'état vapeur sont à la même place ou légèrement augmentées :

Gaz	$\Delta\nu =$	1035	?	2842	2950
Liquide	$\Delta\nu =$	1035	1462	2837 ± 6	2945 ± 5
Différence		0		+ 5	+ 5

Les raies de la vapeur sont plus fines que celles du liquide.

Pour expliquer ces modifications, diverses causes ont été envisagées.

Breit et Salant en énumèrent trois (²) :

1° Les forces de couplage produites par les moments induits par l'onde incidente dans les molécules voisines. La théorie de la dispersion calcule pour cet effet une diminution de 3 à 5 cm^{-1} par liquéfaction.

2° Les forces quantiques exercées par les molécules les unes sur les autres. Cremer et Polanyi (³) ont évalué dans un cas particulier l'effet de ces forces sur la fréquence Raman, et ils ont trouvé un résultat qui n'explique pas l'ampleur de l'effet observé dans le cas des molécules polaires.

3° L'effet électrostatique des molécules voisines. L'étude de cette dernière action n'a pas été développée jusqu'ici.

Les modifications très fortes de la fréquence Raman se présentent pour les molécules qui possèdent un moment électrique permanent. Les recherches entreprises à ce sujet permettent d'affirmer que ce sont les champs

(¹) Cette coordination des raies est la plus probable.

Les raies Raman des composés de la série aliphatique sont faibles, même dans les liquides. Dans les vapeurs à 4 ou 5 atmosphères et avec des temps de pose de 4 à 5 jours, seules les raies les plus intenses paraissent sur les clichés. Les raies marquées d'un astérisque sont des satellites très faibles qui accompagnent dans la vapeur les raies principales 855 et 1820 cm^{-1}.

(²) G. Breit et E. O. Salant, *Physical Review*, 36, 1930, p. 871.

(³) E. Cremer et H. Polanyi, *Zeitschrift f. physik. Chemie*, 1931, p. 770, Bodenstein-Festband.

électrostatiques créés par les dipôles voisins qui altèrent les fréquences de vibration intramoléculaires. Cette action peut être précisée de manière à donner le sens du déplacement.

La force d'une liaison de valence, et par suite la fréquence de vibration correspondante, dépend de la cohésion des électrons de valence, chargés négativement.

Nous pouvons donc prévoir les règles suivantes : *le voisinage d'une charge négative doit relâcher la liaison et diminuer la fréquence Raman : le voisinage d'une charge positive doit resserrer la liaison et augmenter la fréquence Raman.*

Les molécules dipolaires voisines doivent agir dans l'un ou l'autre sens suivant qu'elles s'approchent de la liaison envisagée par leur bout négatif ou positif. Comme les centres positifs sont eux-mêmes entourés de couches électroniques négatives, leur action doit être peu efficace à faible distance (sauf le cas des ions $\underset{+}{\mathrm{H}}$) Nous devons donc prévoir le plus souvent une diminution de fréquence à l'état liquide. L'effet contraire est plus rare, mais il en existe des exemples. Le cas se présente pour la fréquence $C \equiv N$ de HCN, molécule fortement polarisée. Du radical CN, électronégatif, les molécules voisines s'approcheront par leur bout positif $(\underset{+}{\mathrm{H}})$ et augmenteront la fréquence.

L'action mutuelle des dipôles électriques est aussi une cause d'association moléculaire. Lorsque la raie Raman subit un déplacement défini sans élargissement, il est probable qu'il se forme un complexe défini (ou en cas de dédoublement de la raie plusieurs complexes coexistants). Si, au contraire, la raie dégénère dans le liquide en bande diffuse, les fluctuations doivent jouer un rôle important. Dans les deux cas, l'action de la température sera intéressante à étudier.

Les règles énoncées plus haut sont confirmées par :

1° l'étude des réfractions moléculaires (¹);

2° l'étude de l'effet d'un cation voisin sur la fréquence Raman d'un anion complexe. Gerlach (²) a observé que la fréquence interne de l'ion NO^3 est d'autant plus augmentée par la présence d'un cation que le champ électrique de celui-ci est plus intense;

3° l'étude des modifications que subit la fréquence Raman d'une liaison

(¹) Errera, *Polarisation diélectrique*, p. 140.

(²) W. Gerlach, *Annalen der Physik*, 5, 1930, p. 196.

par des substitutions voisines dans la même molécule. Bourguel [1] a montré que l'introduction d'un radical électropositif (CH^3) augmente la fréquence d'une liaison éthylénique alors que le voisinage d'un atome électronégatif (Cl) la diminue.

D'autres recherches seront poursuivies pour étudier l'action du champ intermoléculaire des molécules polaires.

POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE. — *Pouvoir rotatoire magnétique du néon.* Note de MM. **R. de Mallemann**, **L. Gabiano** et **F. Suhner**, présentée par M. A. Cotton.

Le néon pur, préparé spécialement par la Société *L'Air liquide*, est introduit dans un tube de laiton, long de $7^m,20$ et de 17^{mm} de diamètre intérieur; le tube avait été préalablement vidé à une fraction de millimètre près. Il est fermé, à chaque extrémité, par des glaces non biréfringentes et protégé contre toute variation de température par une circulation d'eau à 7° C. Les trois tubes coaxiaux qui constituent la chambre à gaz et son manchon protecteur, à double enveloppe, sont placés dans le grand solénoïde, précédemment décrit. Les extrémités du tube central sont à plus de 70^{cm} des extrémités des bobines; les glaces sont ainsi soustraites à toute action appréciable du champ magnétique. Le néon est comprimé au moyen d'une pompe à mercure; un léger accident ne nous a pas permis d'atteindre la pression de $3^{kg},5$ qui avait été prévue, et nous avons dû limiter la pression d'expérience à 1606^{mm}.

Les premières observations ont été faites en prenant une intensité de 42 ampères, ce qui correspond à une différence de potentiel magnétique de 1123000° C. G. S., mais les mesures étant longues et délicates, nous avons dû réduire ensuite le courant à 35 ampères, pour éviter un trop grand échauffement des bobines; le potentiel correspondant est 935000 C. G. S. La lumière utilisée est la raie verte d'un arc au mercure ($\lambda = 546^{\mu\mu}$).

Dans ces conditions les rotations sont parfaitement nettes, mais excessivement petites, comme il avait été prévu. Des séries de mesures ont été faites successivement par chacun des trois observateurs; elles concordent à 1/100e ou 2/100e de degré près.

Les rotations doubles sont comprises entre 0°,06 *et* 0,09. En prenant la

(1) *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 934.

moyenne des rotations simples, 0,035, soit 2,1 minutes, on obtient la valeur suivante de la constante de Verdet (réduite à la pression normale) :

$$\Lambda_{760} \frac{2,1 \times 760}{935 \times 1606} 10^{-3} = 1,1.10^{-6}.$$

La constante du néon est donc près de six fois plus faible que celle de l'hydrogène, et sensiblement le huitième de la constante de l'argon. Bien que les mesures soient précises, le résultat ne peut être donné qu'à 20 pour 100 près, en raison de l'extrême petitesse des rotations.

Les considérations suivantes semblent néanmoins indiquer que le nombre précédent doit être assez voisin du nombre exact. Nous avons montré ailleurs que, dans le cas de l'*argon*, le nombre p des électrons optiques de l'atome, calculé à partir de la constante de Verdet expérimentale, soit 4, 3, était en bon accord avec le nombre déduit directement des constantes de dispersion.

Or, en introduisant la valeur numérique que nous venons de trouver dans l'expression théorique de la constante de Verdet du *néon*, on obtient $p = 2,3$, et les constantes de dispersion du néon, $A = 6,66.10^{-5}$; $B = 2,4.10^{-11}$ (Cuthberson) donnent très sensiblement cette même valeur 2, 3.

On peut conclure que, dans le cas des gaz monoatomiques, il existe certainement une connexion simple entre la rotation magnétique et la réfraction correspondant, au moins qualitativement, au schème de la théorie élémentaire; il n'en est pas ainsi dans le cas des gaz polyatomiques.

Si nous étendons cette conclusion à l'*hélium*, on aurait $p = 1,2$, et la dispersion de réfraction ferait prévoir une constante de Verdet qui serait environ deux fois plus petite que celle du néon. Effectuées dans les conditions précédentes, les mesures seraient donc tout à fait incertaines. Il ne serait pas impossible d'augmenter la différence de potentiel magnétique, car un espace libre a été réservé sur les forces de nos bobines pour des enroulements supplémentaires éventuels, qui permettraient de porter la différence de potentiel à 2 millions C. G. S. Mais il serait certainement plus avantageux d'augmenter la pression du gaz. Les observations sur le néon permettent de préciser les conditions d'une mesure acceptable sur l'hélium. Il y aurait lieu de réaliser : 1° une pression d'au moins 5 à 10^{kg}; 2° une différence de potentiel magnétique de 1 à 2 millions C. G. S. L'opération exigerait des moyens techniques considérables, et les rotations ne dépasseraient pas 5 à 10 minutes.

BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE. — *Sur la variation de la constante de température de la biréfringence magnétique et de la constante d'Havelock pour quelques substances organiques fondues.* Note de M. **Constantin Salceanu**, présentée par M. A. Cotton.

I. La variation avec la température de la constante de Cotton-Mouton, λ étant constant, a été étudiée dans divers liquides (¹). Les résultats s'accordent approximativement avec la théorie. L'équation de Langevin-Born :

$$C = \frac{\pi (n^2-1)(n^2+2)}{60 n \lambda K T} \cdot \frac{(A-B)(A'-B') + (B-C)(B'-C') + (C-A)(C'-A')}{A+B+C},$$

où C représente la constante de Cotton-Mouton, n l'indice de réfraction, A, B, C et A′, B′, C′ les moments optiques et magnétiques induits le long des trois axes perpendiculaires des ellipsoïdes optique et magnétique de la molécule, pris par unité de force, se réduit à l'expression :

$$C = K \frac{d(n^2+2)^2}{nT},$$

dans le cas où l'on suppose que les anisotropies optique et magnétique de la molécule sont indépendantes de la température. Dans cette expression, d est la densité et K une constante indépendante de la température absolue T.

J'ai essayé de vérifier cette formule dans le cas du naphtalène, du β-méthylnaphtalène et du phénanthrène. J'ai obtenu les nombres suivants (λ = 578 mμ) :

T.	d.	n.	$C \times 10^{12}$.	$K \times 10^{13}$.
		Naphtalène.		
356	0,969	1,5917	1,95	550
384,5	0,951	1,5760	1,70	541
398	0,940	1,5695	1,63	544
438	0,912	1,5467	1,52	586
461	0,889	1,5330	1,46	612

(¹) Cotton et Mouton, *Annales de Phys.*, 20, 1910, p. 235; Szivessy, *Ann. der Phys.*, 68, 1922, p. 127, et 69, 1922, p. 231.

T.	d.	n.	$C \times 10^{12}$.	$K \times 10^{13}$.
		β-méthylnaphtalène.		
307	0,969	1,6056	2,48	600
322	0,960	1,5997	2,34	603
351,5	0,949	1,5864	2,05	590
373	0,938	1,5750	1,88	588
		Phénanthrène.		
373	1,058	1,6600	4,07	1052
403	1,046	1,6502	3,62	1031
423	1,030	1,6395	3,36	1028

De ces nombres il résulte que pour des températures pas trop différentes de celles du point de fusion, K reste constant. Pour des températures supérieures, K varie sensiblement. Dans le cas du naphtalène, il croît. Or K dépend des deux anisotropies : optique et magnétique, et pour l'anisotropie optique Ramashandra Rao (1), en travaillant sur quelques corps organiques (appartenant, il est vrai, à la série aliphatique), avait trouvé que lorsque la température s'élève beaucoup, l'anisotropie optique augmente de plus en plus vite. S'il en est de même pour le naphtalène fondu, l'accroissement marqué de K que nous constatons ici se trouve rattaché au fait que les caractères de la diffusion de la lumière par les liquides se rapprochent de ceux qu'on observe pour les gaz lorsqu'on se rapproche du point critique.

II. La même équation de Langevin-Born se réduit à l'expression qui représente la loi d'Havelock :

$$C = h\,\frac{(n^2-1)^2}{n\lambda}$$

si les anisotropies magnétique et optique des molécules ne changent pas avec la longueur d'onde.

Divers auteurs ont vérifié approximativement cette loi. J'ai cherché moi-même à vérifier la constance de h pour deux corps fondus : le β-méthylnaphtalène et le phénanthrène. J'ai obtenu les nombres suivants :

---

(1) Ramashandra Rao, *The scattering of light by liquids at high temperatures* (*Ind. Journ. of Physics*, 2, 1927, p. 7-24).

λ.	n.	C × 10[12].	h × 10[12].
β-méthylnaphtalène.			
t = 70,5			
578	1,5882	2,13	843
546	1,5930	2,28	839
436	1,6248	3,07	807
Phénanthrène.			
t = 116,5			
578	1,6555	3,84	1213
546	1,6630	4,13	1203
436	1,7100	5,68	1144

Le tableau montre une décroissance de cette constante avec la longueur d'onde, décroissance constatée également par MM. Cotton-Mouton et Szivessy (1) dans le seul cas du nitrobenzène.

Dans le cas du nitrobenzène (mesures de Cotton-Mouton) cette décroissance atteint en moyenne 2 pour 100 en valeur relative; (pour l'intervalle $578 m\mu - 436 m\mu$) dans le cas du β-méthylnaphtalène 4 pour 100, et dans le cas du phénanthrène 6 pour 100. Il semble donc que la constante d'Havelock subit une diminution de plus en plus grande, au fur et à mesure qu'on passe du noyau benzénique au noyau naphtalénique, et de celui-ci au noyau phénanthrénique.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Mesure de l'épaisseur des lames minces cristallines par variation d'incidence.* Note de MM. **André Marcelin** et **Lew Kowarski**, présentée par M. Jean Perrin.

La mesure de l'épaisseur des lames minces cristallines présentant des couleurs d'interférence par réflexion (notamment des lames de mica obtenues par le procédé Wood) se fait colorimétriquement en comparant la couleur de la lame observée sous incidence normale avec les teintes de l'échelle de Newton données par un comparateur Michel Lévy (voir R. Marcelin, *Ann. de Phys.*, 9e série, 10, 1918, p. 160). La précision de la méthode n'est pas la même en tous les points de l'échelle; on n'obtient des résultats plus ou moins satisfaisants qu'aux environs de la teinte sensible du premier ou du deuxième ordre.

(1) Cotton-Mouton, *Annales de Phys.*, 20, 1910, p. 213; Szivessy, *loc. cit.*

Au lieu de comparer la couleur fixe de la lame avec la couleur variable du comparateur, on peut choisir une fois pour toutes une teinte de référence et amener la couleur de la lame en coïncidence avec elle *en faisant varier l'angle d'incidence de la lumière* et en même temps l'angle sous lequel on observe la lame. La différence de marche introduite par la lame est, en effet, une fonction de cet angle

$$\Delta = 2e\sqrt{n^2 - \sin^2 i}.$$

Cette méthode présente les avantages suivants : 1° les comparaisons portent toujours sur la même teinte, ce qui permet un apprentissage de l'observateur dans des conditions bien fixées; 2° une mesure d'angle peut se faire avec une précision plus grande qu'une lecture sur le comparateur; 3° au lieu d'observer seulement les plages de couleur voisine de la teinte sensible, on peut, sans diminuer la précision, observer les plages de toutes les couleurs allant du pourpre jusqu'au bleu verdâtre (deuxième ordre) ou même jusqu'au vert jaunâtre (troisième ordre). Signalons en passant que la variation d'incidence permet de reconnaître immédiatement l'ordre d'une teinte : pour une variation donnée d'angle, le changement perceptible d'une teinte est d'autant plus grand que son ordre est plus élevé.

La direction d'observation (c'est-à-dire celle du faisceau réfléchi) étant supposée fixe, c'est la direction de la normale au plan de la lame qui doit être variable. Faisons tourner le plan de la lame d'un angle α; pour que la direction du faisceau réfléchi reste la même, le faisceau incident doit tourner de 2α. Cette condition peut être réalisée soit optiquement (par combinaison d'un miroir et d'une lame semi-argentée), soit mécaniquement (par un système de tiges articulées).

C'est ce dernier dispositif que nous avons adopté pour nos premières expériences : un collimateur mobile sur un cercle divisé éclaire la lame placée verticalement au centre du cercle et la lumière réfléchie est reçue dans un viseur fixe. Il s'agissait de vérifier que la formule ci-dessus est bien valable pour une lame mince cristalline présentant les teintes de Newton des premiers ordres. Une plage est observée sous les incidences i_1 et i_2 ; les lectures correspondantes du comparateur Michel Lévy sont c_1 et c_2; les lectures qui correspondent aux teintes sensibles du premier et du deuxième ordre sont, respectivement, c' et c''. On doit avoir

$$\frac{c_1 + c'' - 2c'}{c_2 + c'' - 2c'} = \sqrt{\frac{n^2 - \sin^2 i_1}{n^2 - \sin^2 i_2}} = \frac{\Delta_1}{\Delta_2}$$

n est l'indice moyen du mica qu'on peut poser égal à 1,60; i_1 et i_2 sont lus sur le cercle divisé avec toute la précision voulue (dans nos expériences i_1 était le minimum permis par l'appareil, soit 33°45' et la différence $i_1 - i_2$ était d'exactement 30°). Dans ces conditions le second membre de l'équation ci-dessus est égal à 1,132. Le premier membre contient c_1, c_2 et le terme $c'' - 2c'$ qui est une constante du comparateur. La détermination de cette constante n'exige que des observations de teintes sensibles; d'ailleurs, étant donné qu'elle intervient à la fois dans le numérateur et dans le dénominateur, les erreurs commises sur sa mesure n'ont que peu d'influence sur la valeur numérique du premier membre. On peut dire en somme que la précision de l'expérience dépend uniquement des erreurs dans la détermination de c_1 et de c_2.

De ces deux mesures l'une au moins porte sur une couleur autre que la teinte sensible; d'autre part, étant données les imperfections de l'appareil et notamment les lumières parasites, le choix dans l'échelle du comparateur de la teinte qui se rapproche le plus de la couleur de la plage dépend en une certaine mesure de l'arbitraire de l'observateur. On conçoit donc que la précision ne peut être que limitée.

Nous avons pu constater qu'un œil non exercé attribue à la plage, un peu lavée de blanc par les lumières parasites, une teinte trop déplacée vers la région lumineuse du spectre. C'est ainsi qu'en observant une plage bleu verdâtre à i_1 et rose à i_2, la plupart de nos observateurs ont manifestement exagéré la nuance verdâtre du bleu et la nuance rougeâtre du pourpre; ils ont ainsi obtenu pour Δ_1/Δ_2 des valeurs voisines de 1,16 au lieu de la valeur théorique 1,132. Après un entraînement prolongé dans la comparaison de teintes pures avec des teintes lavées, l'un de nous a fait sur la même plage deux séries de mesures qui ont donné pour résultat 1,121 et 1,122. Ce sont ces chiffres que nous considérons actuellement comme les plus précis; l'écart avec la valeur théorique est inférieur à 1 pour 100 de sorte que la loi peut être considérée comme vérifiée dans les limites des erreurs de l'expérience.

Ce premier résultat est encourageant et montre qu'il y a intérêt à poursuivre cette étude, notamment en perfectionnant l'appareil.

CHANGEMENTS D'ÉTAT. — *La loi thermique des liaisons homéopolaires. Loi des points de Curie et loi des points de fusion.* Note de M. **R. Forrer**, transmise par M. Pierre Weiss.

J'ai montré récemment [1] que les points de Curie Θ suivent la loi thermique discontinue $\Theta = T_1\sqrt{N}$, où N est le nombre de contacts efficaces qu'ont les orbites d'un atome avec celles de ses voisins et T_1 la température absolue pour $N = 1$. Ces contacts entre orbites d'atomes voisins de même espèce constituent une *liaison homéopolaire*. J'admets donc que la loi des points de Curie est applicable *sans changement* aux points de fusion (T_f), aux points de transformation (T_{tr}), aux températures d'anomalies (T_a), etc.

Si tous les contacts existants sont *équivalents*, leur rupture conduit à la *fusion* (T_f). Si à une certaine température le corps, supposé fondu, trouve un autre arrangement avec plus de contacts, nous sommes en présence d'une *transformation* (exemple thallium, $t_{tr} = 231°$ C.). Mais s'il existe deux espèces de contacts non équivalents, l'espèce la moins nombreuse se rompt d'abord seule [température d'anomalie T_a en général, Θ en particulier, avec moment (nickel) ou sans moment (laiton β), point de transformation T_{tr} (cobalt)]. Les contacts de l'autre espèce, étant plus nombreux, seront rompus à T_f.

Dans les fluctuations du facteur T_1 sont comprises toutes les influences d'importance subordonnée qui pourraient altérer T (influence du diamètre des orbites, du poids atomique, etc.). L'examen des matériaux m'a montré que le facteur $T_1 = 301$, tiré du Θ du fer, est aussi le facteur moyen pour les T_f, etc. La variation observée de ± 5 pour 100 sur T_1 entraîne une variation de ± 10 pour 100 sur N. On ne peut donc déterminer N sans ambiguïté que dans les cas où $N < 5$ environ.

Pour trouver le nombre N probable, on calcule ${}^{301}N$. Le choix du nombre rond détermine ensuite le facteur T_1.

Vérification de la loi. — Les matériaux sont trop abondants pour pouvoir être présentés ici. Je donne donc surtout les différents principes de contrôle et quelques exemples.

La limite inférieure (pour $N = 1$: $t_f = 28°$C.) des T_f est marquée par une accumulation des t_f (Cs, $t_f = 26°$; Ga, $t_f = 28°$; Rb, $t_f = 38°$, etc.).

Pour une *vérification physique* il faut s'adresser surtout aux métaux avec

---

(1) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 697 et 779.

points de fusion peu élevés. Le *gallium* est cristallisé en couches de manière que chaque atome possède cinq voisins dans la même couche et *un seul* dans la couche voisine. Son point de fusion donne $N = \mathbf{1}$ pour $T_1 = 303$. Dans le plomb ($t_f = 327°,5$C., $N = \mathbf{4}$ pour $T_1 = 300$) un atome possède *quatre* voisins dans un plan $\perp$ à l'axe quaternaire. Le réseau hexagonal du cobalt avec *six voisins* dans le plan $\perp$ à l'axe sénaire est stable jusqu'à 470°C., ce qui donne $N = \mathbf{6}$ pour $T_1 = 303$.

Encore plus impressionnant est l'accord pour des corps où T_{tr} et T_f donnent un *rapport simple* des N avec sensiblement le *même* facteur T_1. L'étain a un point de transformation à 15°C., $N = \mathbf{1}$ avec $T_1 = 288$; son point de fusion est à 232°C., avec $N = \mathbf{3}$ et $T_1 = 291$. Le rapport des N est 1:3. Autre exemple : Tl; $t_{tr} = 231°$, avec $N = \mathbf{3}$ et $T_1 = 291$. $t_f = 303°$C., avec $N = \mathbf{4}$ et $T_1 = 289$. Rapport 3:4.

L'indium ($^{302}N = 2$) et le plomb ($^{300}N = 4$) forment une solution solide de 0 à 100 pour 100. Le rapport simple $2/4 = 1/2$ de leurs N est peut-être la condition de la solubilité. Inversement on peut utiliser cette propriété pour attribuer à un métal, dont le N est douteux, le nombre rond qui convient. Exemple : la solution solide de Sb ($^{301}N = 9,00$) et Bi ($^{301}N = 3,27$). Le rapport simple 3:1 s'impose. Il faut donc attribuer au Bi $N = \mathbf{3}$ avec $T_1 = 314$. Bi a d'ailleurs dans son réseau **3** *voisins* équivalents.

La loi s'étend probablement aussi à celles des *combinaisons*, auxquelles on a attribué jusqu'à présent des liaisons polaires exclusivement. Les T_f des combinaisons du type NaCl, avec des constituants de poids atomique moyen, sont situés aux environs de 770° C. ($N = 12$, Θ du fer). Le fait que les halogénures de l'argent ont des T_f voisins de 450° C. ($N = 6$) démontre que la liaison polaire joue un rôle subordonné et met en évidence le rapport $12/6 = 2/1$ dans des cas analogues, en apparence.

La *décomposition* est soumise probablement à la même loi. Je cite comme exemple $IrCl^2$ avec $t_d = 773°$ C. ($N = 12$, Θ du fer) et le $PtCl^2$ avec $t_d = 581°$ ($N = 8$, Θ de la magnétite) : le rapport des N est 3 : 2.

Pour beaucoup de *réactions chimiques* la loi pourrait intervenir en ce sens qu'il faut rompre par agitation thermique 1, 2, 3, ... contacts pour que la réaction puisse se produire. Pour $N = 1$, T flotte entre 285 et 315°K. (12 et 42°C.). La *température ordinaire* est par excellence la température où un grand nombre de réactions chimiques deviennent possibles.

Les électrons participants aux contacts forment un *réseau électronique* qui constitue pour ainsi dire la charpente du corps solide : c'est pourquoi on pourrait désigner la loi $T = T_1\sqrt{N}$ comme la *loi du corps solide*.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une méthode électrochimique permettant de suivre l'évolution des solutions de gélatine en fonction du temps.* Note[1] de M. P. Jacquet, présentée par M. G. Urbain.

J'ai étudié[2] les tensions mécaniques auxquelles est soumise la cathode pendant le dépôt électrolytique du cuivre dans des solutions acides de sulfate de cuivre additionnées de quantités variables de gélatine. On peut par cette méthode mettre en évidence l'évolution que subissent avec le temps les solutions aqueuses de ce colloïde abandonnées à elles-mêmes à la température de 18°.

Les solutions électrolysées contiennent par litre 35^{mg} de gélatine correspondant à 0$^{cm^3}$,7 des solutions en cours d'évolution, ayant toutes la même concentration (2^{g},5 par litre) mais préparées par trois méthodes.

Solution 1 (courbe I). — La gélatine est dissoute dans l'eau à 80° et on laisse refroidir lentement.

Solution 2 (courbe II). — On fait gonfler la gélatine pendant 2 heures dans l'eau froide; on chauffe 8 minutes à 48° et l'on refroidit rapidement.

Solution 3 (courbe III). — On fait gonfler la gélatine pendant 2 heures dans l'eau froide; on chauffe 30 minutes à 50° et l'on refroidit rapidement. L'évolution de cette solution est beaucoup moins nette que celle des deux autres.

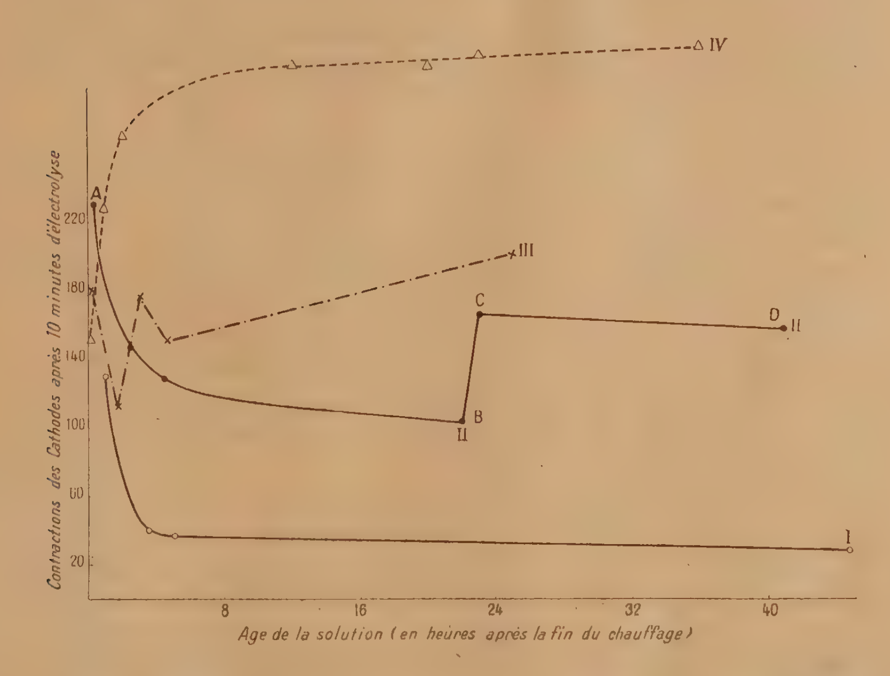
Les courbes représentent, en fonction de l'âge des solutions, les contractions (exprimées en 1/100 de millimètre) des cathodes après 10 minutes d'électrolyse. Ces cathodes sont soit en platine (courbe I), soit en cuivre (courbes II et III).

On constate que le phénomène d'évolution est réversible. Il suffit en effet de chauffer quelques minutes la solution vieillie pour obtenir après refroidissement des valeurs correspondant à une solution fraîche. Sur la courbe II par exemple la partie AB montre l'évolution de la solution de gélatine pendant 22 heures. Cette solution est alors chauffée 10 minutes à 48°. La contraction de la cathode augmente immédiatement (C). La partie CD représente ensuite les résultats obtenus après ce deuxième chauffage.

(1) Séance du 29 février 1932.

(2) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 456.

E. O. Kraemer et J. R. Fanselow (¹) ont observé des phénomènes analogues en mesurant les pouvoirs rotatoires de solutions de gélatine en fonction du temps. Leurs résultats obtenus, avec une solution à 5g,2 par litre, chauffée 20 minutes à 50° puis refroidie rapidement jusqu'à 15°, sont représentés par la courbe IV (²).



La sensibilité de la méthode électrochimique décrite ici est considérable puisque, pour mettre en évidence l'évolution d'une solution à 2g,5 par litre, il suffit d'en introduire dans l'électrolyte des quantités qui ne correspondent qu'à une concentration de quelques milligrammes par litre.

Ces expériences, jointes à celles décrites dans la Note précédente, montrent ainsi non seulement l'influence considérable des très faibles quan-

---

(¹) *Journal of Physical Chemistry*, 32, 1928, p. 894.

(²) Cette courbe est tracée en valeurs arbitraires d'après les chiffres des auteurs. Le pouvoir rotatoire reprend la valeur qu'il avait au temps zéro, quand après une centaine d'heures d'évolution on réchauffe quelques minutes la solution. Les dimensions de la figure ne m'ont pas permis de tracer la courbe jusqu'au point correspondant.

tités de gélatine sur les propriétés mécaniques du dépôt électrolytique de cuivre, mais aussi l'extrême sensibilité du phénomène au mode de préparation des solutions colloïdales et aux modifications que celles-ci subissent sous la seule action du temps.

ÉLECTROCHIMIE. — *Enregistrement photographique des réactions entre électrolytes.* Note de MM. **Pierre Jolibois** et **Georges Fouretier**, présentée par M. H. Le Chatelier.

L'un de nous a montré comment on pouvait enregistrer au moyen d'un galvanomètre double (1) les phénomènes chimiques dans lesquels la pression varie au cours de la réaction.

Nous avons généralisé cette méthode en l'étendant au cas des réactions qui modifient la conductibilité électrique du milieu liquide dans lequel elles s'effectuent.

Le principe de cette technique consiste à diriger sur un des galvanomètres un courant proportionnel à la conductibilité de l'électrolyte et sur l'autre un courant proportionnel à la quantité d'un réactif introduit sous forme de solution.

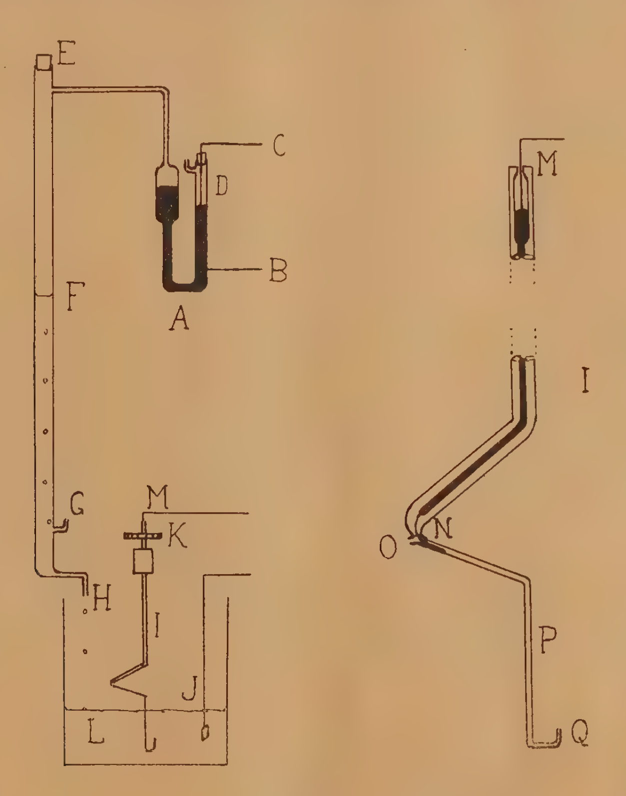
Le principal objet de cette Note est de montrer par quels dispositifs expérimentaux nous avons résolu ces deux problèmes.

Conductibilité électrique. — Nous avons mesuré le courant électrique sensiblement proportionnel à la conductibilité de l'électrolyte en introduisant ce dernier dans un tube capillaire OPQ en verre de 4/10e de millimètre environ de diamètre intérieur, muni de deux ouvertures O et Q. Le courant est amené en Q par une électrode en platine J qui plonge dans l'électrolyte L; il est amené en O par une électrode en fil très fin de platine N; cette électrode est en communication électrique avec un tube plein de mercure NIM.

En donnant à l'électrode ainsi constituée un mouvement rapide de rotation autour de l'axe MP on assure dans le tube capillaire une circulation intense du liquide mû par la force centrifuge créée par la rotation et l'éloignement de l'axe de l'ouverture O. L'expérience nous a montré que si l'on ajoute lentement les réactifs dans le liquide L, la conductibilité du liquide est à chaque instant égale dans le tube capillaire à celle du liquide L.

(1) P. Jolibois, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 809.

D'autre part, en milieu dilué de l'ordre de N/100 les précipités qui peuvent se former en cours de réaction ne gênent en rien la circulation du liquide dans le capillaire. La courbure Q a pour objet de favoriser l'agitation du liquide au cours de la réaction. Afin de réduire à une valeur insignifiante les perturbations dues aux phénomènes de polarisation nous avons appliqué aux bornes de circuit une force électromotrice constante de 240 volts.



Introduction des réactifs. — Les réactifs sont introduits au moyen d'une burette spéciale HEF d'environ 1^m de hauteur, d'une capacité de 150^{cm^3}. Cette burette est remplie de réactif par l'ouverture E munie d'un bouchon hermétique. Lorsque le liquide s'écoule par l'ouverture capillaire H on laisse rentrer de l'air au moyen du tube fixe G. Dans ces conditions, la pression de l'air au-dessus du niveau F varie proportionnellement à la quantité de liquide écoulé, une fois l'appareil en régime. Cette pression est transmise à un tube en U rempli de mercure A dans une des branches

duquel se trouve tendu un fil de platine D de 1/10e de millimètre. La résistance électrique du fil situé hors du mercure est inversement proportionelle à la pression de l'air en EF, donc à la quantité de liquide écoulé. Il est facile de traduire électriquement ce déplacement en se servant du fil de platine comme shunt d'un galvanomètre ou comme branche d'un pont de Wheatstone.

On gradue expérimentalement chaque cliché en volume en interrompant la source lumineuse du galvanomètre chaque fois que le niveau F a décrit 25^{cm^3}.

Cette méthode nous a permis d'enregistrer avec précision les phénomènes rassemblés en analyse chimique sous le nom d'électrotitrimétrie.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur le spectre magnétique des rayons β émis par le thorium* B. Note de M. **Sze Shih-Yuan**, présentée par M. J. Perrin.

L'étude du spectre magnétique des rayons β émis par des corps radioactifs présente une grande difficulté du fait que la présence du spectre continu peut marquer l'existence des raies faibles. Ce spectre continu provient des rayons β de désintégration d'une part et des électrons secondaires excités par les rayons γ dans l'appareil métallique d'autre part. On a avantage à employer un appareil comparativement large, constitué en métal léger, et à diminuer à la fois la largeur et la longueur de la source radioactive. Nous parvenons ainsi à avoir des raies de largeur de $0^{mm},05$ seulement, et à discerner des multiplets dans certaines raies considérées jusqu'ici comme simples. La précision des mesures semble également améliorée. L'ensemble du spectre des rayons β émis par le thorium B tel qu'il résulte de nos expériences est le suivant :

Hρ.	Énergie $\times 10^5$ volts.	Intensité.
2033	2,854	5
1828	2,392	4
1815	2,368	15
{ 1762	2,2475	3
{ 1760	2,244	35
1700	2,1165	15
1398	1,507	100
1195	1,136	2
{ 1122,5	1,0133	0,5
{ 1119	1,007	10
1040	0,8805	2,0
{ 932,3	0,7948	0,2
{ 949,4	0,7425	0,2

	Hρ.	Énergie × 10^5 volts.	Intensité.
{	930,6	0,7160	0,2
{	929,8	0,7147	0,2
	881,9	0,6487	0,7
{	866,2	0,6237	3
{	860,0	0,6173	1
{	844,2	0,5940	3
{	838,5	0,5865	1

Les valeurs de Hρ indiquées ci-dessus sont déterminées en choisissant la raie la plus intense de Hρ = 1398 comme étalon. Cette raie a été déterminée avec précision par Black (1). Les intensités sont estimées visuellement et sont données pour fixer l'ordre de grandeur.

Les doublets observés dans nos expériences sont margoués par des crochets dans le tableau ci-dessus, la raie de Hρ = 881,9 est également nouvelle. Les raies du doublet de Hρ = 1122,5 et 1119 sont séparées par une distance de $0^{cm},025$, sur les clichés, et celles du doublet de Hρ = 1762 et 1760 ne sont séparées que par une distance de $0^{cm},009$ (rayons de courbure de $4^{cm},4$ environ). Les raies de Hρ = 952,3; 949,4; 930,6 et 929,8 forment deux bandes étroites, à côté de chaque bande, il peut exister encore une ou deux raies, toutefois la faible intensité de ces dernières ne nous permet par de les discerner d'une manière concluante.

L'analyse du spectre magnétique des rayons β conduit à admettre pour les rayons γ les groupes suivants :

Énergie des rayons β × 10^5 volts.	Énergie de niveau × 10^5 volts.	Énergie des rayons γ × 10^5 volts.	Origine.
3,854	0,164	3,018	L_1
3,1165	0,900	3,017	K
1,507	0,900	2,407	K
2,244	0,164	2,408	L_1
2,3475	0,157	2,405	L_2
2,368	0,040	2,408	M
2,392	0,010	2,402	N
1,007	0,164	1,171	L_1
1,0135	0,157	1,1705	L_2
0,881	0,900	1,781	K
0,6173	0,164	0,7813	L_1
0,6237	0,157	0,7807	L_2
0,6487	0,134	0,7827	L_3
0,7425	0,040	0,7825	M
0,5865	0,164	0,7505	L_1
0,5940	0,157	0,7510	L_2
0,6173	0,134	0,7513	L_3
0,7147	0,040	0,7547	M

(1) *Proc. Roy. Soc.*, A, 109, 1925, p. 166.

Ces expériences ont été effectuées dans le champ magnétique d'un grand électro-aimant du type Weiss. La source de rayons est constituée par le dépôt actif de Th. Les rayons β n'appartenant pas à ThB sont identifiés par des expériences faites avec des sources de Th C + C′ + C″ pur, préparées en plongeant des plaques de Ni de 3 × 5mm dans une solution presque bouillante du dépôt actif de Th dans l'acide NCl de concentration 1/3.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Projections d'atomes par les rayons très pénétrants excités dans les noyaux légers*. Note de Mme **Irène Curie** et M. **F. Joliot**, présentée par M. Jean Perrin.

Nous avons montré ([1]) que les rayons très pénétrants découverts par Bothe et Becker ([2]) sont capables de projeter des noyaux d'atomes légers comme l'hydrogène, l'hélium, le carbone et que le phénomène doit être général. Des expériences nouvelles nous ont montré que le lithium est aussi projeté. Reprenant nos expériences, J. Chadwick (*Nature*, 27, 27 février 1932) a confirmé tout récemment l'existence de ce phénomène à l'aide d'un compteur à ionisation; il a en outre observé visuellement les trajectoires de brouillard des noyaux d'azote. Ainsi que nous l'avions déjà signalé ([3]), nous avons photographié les trajectoires de brouillard que produisent les protons projetés dans une chambre à détente de Wilson. Ce sont ces photographies que nous reproduisons ici. Nous avons travaillé avec deux appareils Wilson. Le premier appareil, de grandes dimensions, permet d'effectuer des détentes à des pressions variables (1cm à 76cm de mercure). Un champ magnétique de 1500 gauss est établi suivant l'axe de l'appareil. Un écran de mica paraffiné de 12 × 2cm est fixé à l'intérieur de la chambre et la source de Po + Be est placée à l'extérieur, les rayons qu'elle émet sont filtrés par 2cm de plomb.

Les figures 1 et 2 représentent les trajectoires de protons issus de la paraffine. La source est exactement dans la direction du proton de la figure 1, la longueur de ce rayon est supérieure à 14cm. Les figures 3 et 4 représentent des protons issus de la vapeur d'eau du gaz, très probable-

([1]) I. Curie et F. Joliot, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 273 et 708.
([2]) W. Bothe et H. Becker, *Z. f. Phys.*, 66, 1930, p. 289.
([3]) *Loc. cit.*

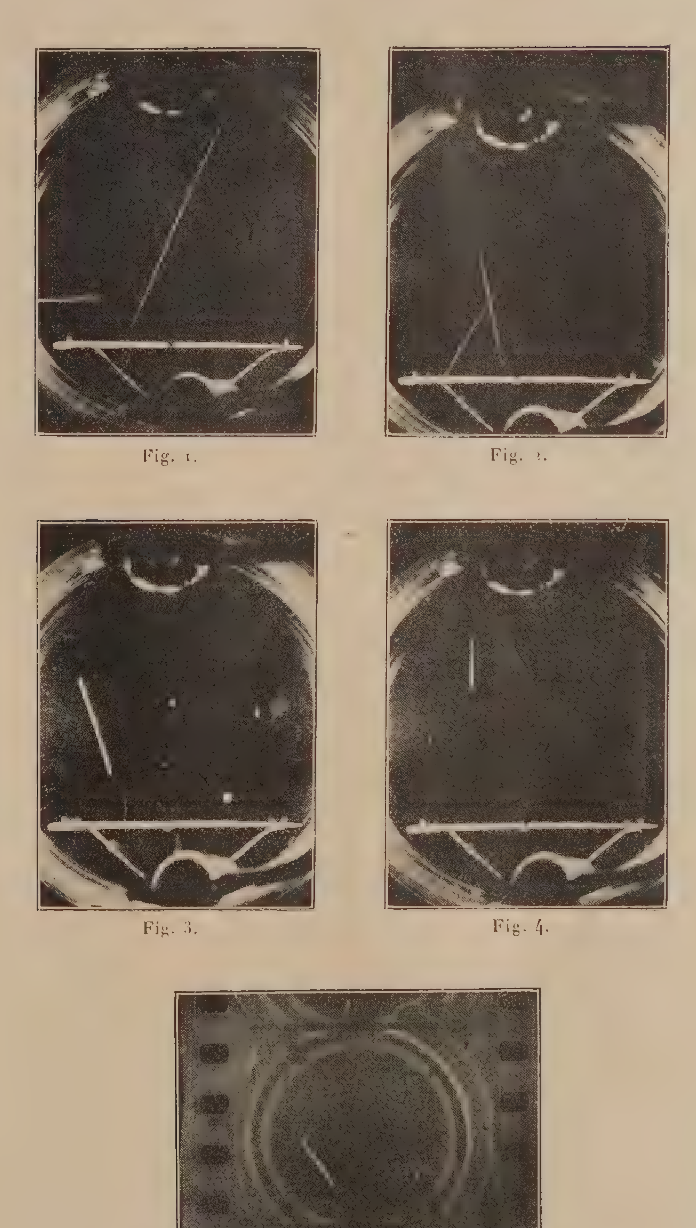


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 5.

ment. Ils sont presque suivant la direction de la source et sont toutefois assez courts. Le proton de la figure 4 est émis par les rayons d'une source Po + Al. Nous reproduirons dans une autre publication les clichés d'électrons secondaires de grande énergie émis par la source. A l'aide d'un second appareil de petites dimensions, rempli de He, permettant de produire des détentes à des temps très rapprochés, nous avons photographié les rayons d'hélium projetés. La figure 5 représente la trajectoire d'un noyau de He émis à 45° de la direction de la source, son parcours équivalent dans l'air est de 6^{mm}. Les figures 3, 4 et 5 montrent que la projection n'est pas due au choc d'un corpuscule possédant lui-même une trajectoire ionisante.

L'hypothèse du choc élastique d'un photon contre un noyau soulève des difficultés en raison, d'une part, de l'énergie considérable nécessaire du quantum et, d'autre part, en raison de la grande intensité du phénomène. Chadwick propose d'admettre que le rayonnement excité dans le béryllium est composé de neutrons corpuscule de masse 1 et de charge 0. Les noyaux d'atomes seraient projetés par ces neutrons. Pour suivre cette hypothèse, il conviendrait de la concilier avec l'émission d'électrons secondaires de grande énergie (2 à plus de 10.10^6 eV) que nous avons mis en évidence. Des expériences de contrôle sont en cours en vue de distinguer entre ces diverses interprétations.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la projection de noyaux légers par les rayonnements ultra-pénétrants de radioactivité provoquée. Trajectoires photographiées par la méthode de Wilson.* Note de M. **Pierre Auger**, présentée par M. Jean Perrin.

Une chambre à détentes de C. T. R. Wilson placée dans un champ magnétique représente un instrument d'étude très fécond dans le domaine des rayons pénétrants. J'ai réalisé un appareil à détentes dont la chambre, de 6^{cm} de diamètre, est située dans une bobine sans fer qui peut être parcourue par des courants de plusieurs centaines d'ampères. Le champ magnétique pouvant atteindre 12000 gauss est perpendiculaire à la surface du piston; c'est également dans cette direction qu'est braqué l'appareil photographique, de telle sorte que la courbure magnétique des trajectoires corpusculaires peut être mesurée directement sur les clichés.

L'éclairage nécessaire à la photographie est produit par une étincelle

dans la vapeur de mercure, la lumière est dirigée vers la surface du piston, qui est constituée par un miroir, et va passer après réflexion au voisinage de l'objectif : cette disposition permet de recueillir beaucoup de lumière diffusée par les gouttelettes de brouillard sous de petits angles.

L'ensemble du montage fonctionne automatiquement, et une opération se fait toutes les minutes : lancement du courant dans la bobine, détente, éclairage et retour au repos. Les relais qui commandent ces opérations sont déclenchés par le passage d'encoches pratiquées dans une bande sans fin qui se déroule à vitesse constante.

Le montage a été utilisé pour l'étude des rayonnements ultra-pénétrants émis par le béryllium sous l'influence des rayons α du polonium : les rayons proviennent d'une source qui a servi à Mme Irène Curie et M. F. Joliot dans leurs travaux récents, au cours desquels ils ont découvert un effet nouveau, la production de rayons corpusculaires positifs par projection de noyaux légers [1] et qui a été mise par eux à ma disposition.

Dans une première série d'expériences, la chambre à détentes contenait de l'air humide, et les clichés ont montré un certain nombre de trajectoires électroniques, provenant de la paroi frappée par les rayons pénétrants, et dont la courbure magnétique permet de connaître l'énergie cinétique. Les potentiels d'émission de ces rayons, probablement produits par effet Compton, sont de l'ordre de quelques millions de volts; un des rayons mesurés correspond à 6,5 millions de volts.

Dans une seconde série d'expériences, l'atmosphère de la chambre était constituée par un mélange d'hydrogène (75 pour 100) et d'argon (25 pour 100) saturé de vapeur d'eau. Dans ces conditions, les clichés montrent des trajectoires fortement ionisantes, peu courbées par le champ magnétique (3500 gauss) et qui sont sans doute dues à des protons. Les trajectoires prennent toutes naissance dans le gaz, et quelques-unes y sont comprises entièrement (*fig.* 2); leur origine est parfaitement nette et leur extrémité est marquée par des coudes, dus aux chocs contre des atomes d'argon ; les plus rapides portent latéralement de petites trajectoires d'électron projetés au passage (*fig.* 1). L'aspect des trajectoires et leur courbure montrent qu'il s'agit de protons d'énergie cinétique variable allant de 50 000 à quelques millions de volt-électrons, projetés par les rayons ultra-pénétrants sous des angles inférieurs à 90°. Il ne semble pas y avoir de relation simple entre

[1] I. Curie et F. Joliot, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 273 et 708.

l'angle de projection et la vitesse, certains rayons courts prolongeant directement la direction de propagation des rayons excitateurs, et certains rayons rapides faisant de grands angles avec celle-ci : ceci peut provenir de la non-homogénéïté des rayons pénétrants.



Fig. 1.

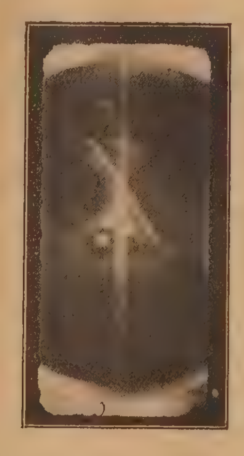


Fig. 2.

(Les rayons pénétrants vont de bas en haut.)

Il est assez difficile de concevoir comment un même rayonnement peut donner lieu aux deux phénomènes : projection d'électrons et de protons de grande énergie. Peut-être faudra-t-il envisager l'existence de deux types, l'un, électromagnétique produisant de l'effet Compton, l'autre, composé de ces neutrons dont Chadwick a récemment supposé l'existence, projetant les noyaux positifs.

M. M. de Broglie, à propos des expériences citées par M. Perrin, tient à souligner toute l'importance des nouveaux phénomènes de radioactivité provoquée dont la portée est très considérable pour la physique du noyau ; il indique que dans son laboratoire des travaux sont actuellement poursuivis indépendamment par MM. Thibaud, Leprince-Ringuet, Dupré-Latour et lui-même sur cette question et qu'en particulier des expériences ont été faites en employant du béryllium bombardé par des particules alpha de

l'émanation du radium. Il est facile, avec un écran de plomb d'épaisseur convenable, d'écarter suffisamment l'inconvénient des rayons gamma des corps radioactifs en équilibre avec l'émanation.

La méthode de détection employée consiste dans l'usage d'une chambre d'ionisation dont les courants instantanés dus à l'arrivée des corpuscules sont amplifiés jusqu'à pouvoir être enregistrés individuellement par un oscillographe.

Le nombre des particules mises en évidence peut être triplé en plaçant de la paraffine à l'entrée de la chambre, comme l'ont montré M. et Mme Curie-Joliot.

Même en l'absence de paraffine, une grande part de l'effet qui a été attribué primitivement à des émissions d'électrons est due à des corpuscules fortement ionisants, produisant chacun dans une chambre de 1^{cm} d'où une ionisation comprise entre quelques milliers et 20000 paires d'ions au total.

Cet effet a été obtenu avec diverses chambres à parois d'aluminium, de zinc, de cuivre, de platine.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la catalyse d'autoxydation : propriétés antioxygènes du cobalt. Observations concernant les discussions théoriques en cours.* Note [1] de MM. **Charles Dufraisse** et **Daïb Nakaé**, présentée par M. M. Delépine.

Nous avons continué avec le cobalt nos études antérieures concernant l'influence catalytique des principaux éléments sur l'autoxydation, en nous attachant spécialement à trouver des effets antioxygènes, surtout chez les métaux qui, comme le cobalt, sont déjà connus pour leur action accélératrice.

Dix catalyseurs ont été essayés : cobalt métallique divisé, chlorure, bromure, iodure, protoxyde, oxyde salin, sulfate, nitrate, carbonate et acétylacétonate. On les a opposés, à la dose de 1 pour 100, à six matières autoxydables : acroléine, aldéhyde benzoïque, furfurol, styrolène, essence de térébenthine, sulfite de sodium (solutions aqueuses à 10 pour 100, légèrement acides et légèrement alcalines).

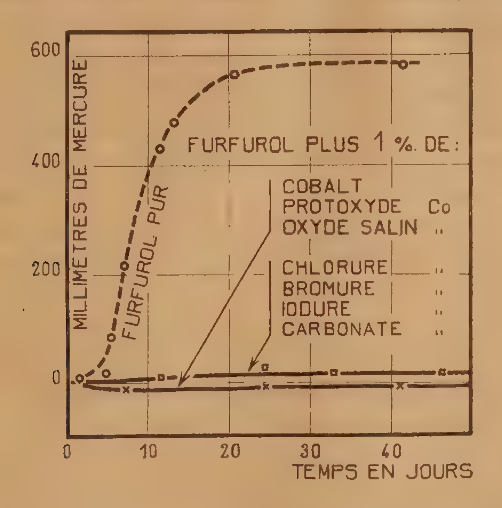
L'effet prooxygène ordinaire du cobalt et de ses sels a été observé : l'acé-

---

(1) Séance du 29 février 1932.

tylacétonate, entre autres, s'est montré particulièrement actif vis-à-vis des hydrocarbures, de l'acroléine et de l'aldéhyde benzoïque.

Mais il s'est produit aussi des actions retardatrices. Le furfurol, par exemple, est protégé contre l'oxygène (voir la figure) par le cobalt métal-



lique, le protoxyde, l'oxyde salin, le carbonate, le chlorure, le bromure et l'iodure; l'iodure agit de même vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque et de l'acroléine. Ces actions protectrices sont d'autant plus remarquables que plusieurs des catalyseurs, le cobalt métallique surtout, sont insolubles ([1]).

Ainsi, tout comme le fer ([2]), le cobalt manifeste vis-à-vis de l'autoxydation un pouvoir retardateur du même genre que celui que nous avons régulièrement trouvé chez tous les éléments étudiés jusqu'ici. Contrairement donc à l'opinion parfois émise, il n'y a pas d'élément exclusivement accélérateur, et l'on voit par là se généraliser de plus en plus cette notion essentielle pour l'autoxydation, la parenté des catalyses inverses, c'est-à-dire l'aptitude d'un catalyseur donné à retarder aussi bien qu'à accélérer la fixation de l'oxygène libre.

Observations concernant les discussions théoriques en cours. — On sait que,

([1]) Une action antioxygène de l'abiétate de cobalt a été observée par G. Dupont et ses collaborateurs dans leur belle étude de l'autoxydation de l'acide abiétique (*Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 1302; *Soc. Chim.*, 4e série, **47**, 1930, p. 60, 147, 942 et 1216).

([2]) Ch. Dufraisse et R. Horclois, *Comptes rendus*, **191**, 1930, p. 1126.

d'après la théorie dite théorie des peroxydes ([1]), le phénomène antioxygène serait déterminé par une oxydation *transitoire* du catalyseur. Cette conception ayant été quelquefois déformée dans les discussions en cours, il nous paraît utile de présenter à nouveau quelques précisions à son sujet, puisque, suivant des avis autorisés, elle reste toujours apte à rendre de réels services ([2]).

Certains ont supposé que le terme d'oxydation transitoire du catalyseur, invoqué dans le raisonnement, doit être facilement isolable. C'est perdre de vue le rôle assigné à cet oxyde intermédiaire hypothétique : destiné à restituer rapidement son oxygène, il est supposé essentiellement éphémère et instable, donc non isolable, car un oxyde assez stable pour pouvoir être isolé n'aurait pas la réactivité exigée par l'extrême vitesse des réactions auxquelles il doit participer. On a même pris soin de spécifier ([1]), ([3]) que, quand il arrivait au catalyseur de se transformer en un oxyde stable, la fraction correspondante était perdue pour la catalyse : c'est ainsi qu'a été expliquée la diminution progressive de l'activité de certains antioxygènes, phénomène qui fut dénommé, à cause de cela, usure du catalyseur. C'est donc à tort que l'on objecte à la théorie des peroxydes le fait que les antioxygènes ne s'oxydent pas toujours de manière durable en fonctionnant.

On a avancé également que ladite théorie impliquait pour le catalyseur antioxygène l'obligation d'être un réducteur. Il n'en est rien : destiné à subir, un court instant, une oxydation passagère sous l'influence d'un peroxyde à potentiel d'oxydation élevé, il n'est pas nécessaire que le catalyseur soit avide d'oxygène. Sans doute les réducteurs sont-ils aptes à jouer le rôle d'antioxygènes, mais ils ne peuvent pas être considérés comme les seuls. Aucune ambiguïté ne saurait planer sur ce point, puisque les auteurs de la théorie ont, eux-mêmes, fait connaître de nombreux exemples d'antioxygènes non réducteurs; de plus, ils avaient pris soin d'en discuter dès l'origine ([1]), et, en vue d'illustrer les applications de leur raisonnement, ils avaient choisi comme exemple l'autoxydation du phosphore, où ils montraient, fonctionnant comme antioxygène au sens de leur théorie, l'oxygène lui-même, corps dont on ne pensera pas qu'il ait jamais pu être confondu avec un réducteur.

([1]) Ch. Moureu et Ch. Dufraisse, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 624.

([2]) Tel est, entre autres parmi les plus récents, l'avis de J. Tanaka et M. Nakamura : ayant vérifié nos observations sur la parenté des catalyses inverses, ces savants font grief aux autres théories de trop laisser dans l'ombre un aspect aussi fondamental du phénomène antioxygène (*Chem. Ind. Japan*, 34, 1931, p. 405 B),

([3]) Ch. Moureu et Ch. Dufraisse, *Rec. Trav. chim. P.-B.*, 43, 1924, p. 645.

COLLOÏDES. — *Pouvoir inducteur spécifique des solutions colloïdales.* Note [1] de MM. T. **Nanty** et M. **Valet.**

Nous avons déterminé le pouvoir inducteur spécifique (P. I. S.). de solutions aqueuses colloïdales de colorants.

Les mesures ont été faites par la méthode connue du pont de Wheatstone dont les branches sont constituées par quatre condensateurs variables. Une résistance variable sans self ni capacité équilibre la conductibilité de la solution étudiée.

Les précédents expérimentateurs avaient déterminé l'équilibre du pont, soit par un téléphone, soit par un ticker et un téléphone; pour éviter l'erreur personnelle, qui peut se produire à l'écoute au téléphone, nous avons employé un voltmètre amplificateur thermoionique branché à la place du ticker ou du téléphone.

La différence de potentiel du pont est appliquée entre grille et filament d'une lampe détectriee à écran suivie d'une amplificatrice B. F. à forte pente.

Le courant plaque de la lampe B. F. est mesuré par un milliampèremètre très sensible. Afin d'augmenter le rapport $\Delta C/i$ on a diminué i en le compensant partiellement par un courant inverse fourni par un accumulateur.

Le P. I. S. est donné par la formule

$$\mu_x = (\mu_1 - 1)\frac{C_x - C_0}{C_1 - C_0} + 1,$$

μ_x P. I. S. de la solution étudiée;
μ_1 P. I. S. du liquide étalon;
C_x capacité de la cellule de mesure remplie de la solution étudiée;
C_1 capacité de la cellule de mesure remplie du liquide étalon;
C_0 capacité de la cellule pleine d'air.

Étalon : eau, P. I. S. = 81. — Rouge Congo :

Concentrations.	C_1.	C_2.	C_3.
μ	146	190	286

Le P. I. S., très supérieur à celui de l'eau pure, augmente avec la concentration.

Des solutions de bleu diamine, noir diamine, bleu de méthylène ont présenté des P. I. S. : 145, 190, 86.

---

[1] Séance du 29 février 1932.

Les autres colorants étudiés (violet de méthyle, noir diaminé, chrysoïdine, diméthylamidoazobenzol, rouge cibacet et orangé cibacet), n'ont pas un P. I. S. différent de celui de l'eau pure.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction de la magnésie par le silicium.* Note de M. G. **Gire**, transmise par M. C. Matignon.

L'action du magnésium sur la silice est bien connue. Vigouroux ([1]) a établi que cette réaction, fortement exothermique, se produisait vers 500° pour donner le silicium amorphe,

$$2\,Mg + SiO^2 = 2\,MgO + Si,$$

ou le siliciure de magnésium $SiMg^2$, selon les proportions de magnésium et de silice du mélange réactionnel.

Des corps en présence dans cette réaction, seul le magnésium est assez volatil. Il bout à 1120°, alors que le silicium à 1700° n'a qu'une tension de vapeur de l'ordre du millimètre de mercure ([2]).

Si l'on envisage les températures où le magnésium est volatil, on peut donc espérer renverser la réaction dans le sens de la production du magnésium. L'effet thermique de la réaction permet d'ailleurs d'évaluer approximativement à quelle température elle devient réversible.

En admettant $143^{cal},5$ comme chaleur de formation de MgO; $194^{cal},5$ comme chaleur de formation de SiO^2 ([3]) et $-30^{cal},5$ comme chaleur moléculaire de vaporisation du magnésium ([4]), comme la chaleur moléculaire de fusion du magnésium est de l'ordre de $1^{cal},5$, on a le système monovariant :

$$\text{(I)} \qquad \tfrac{1}{2}Si_{sol} + MgO_{sol} \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}SiO^2_{sol} + Mg_{gaz} - Q,$$

où $Q = 78^{cal}$ et qu'on peut comparer à des systèmes analogues pour lesquels la mesure des tensions gazeuses est plus facile.

Nous avons eu l'occasion d'étudier toute une série de ces systèmes et

([1]) Vigouroux, *Ann. Chim. et Phys.*, 7e série. 12, 1897, p. 34.
([2]) O. Ruff et M. Konoschak, *Zeit. Electroch.*, 32, 1926, p. 515.
([3]) H. von Wartenberg, *Nernst Festschrift*, 1912, p. 459-463.
([4]) A. Vehnelt et Musceleanu, *Ber. Dtsch. Physik. Ges.*, 14, 1912, p. 1032.

notammentent l'équilibre [1]

$$\text{(II)} \qquad \tfrac{1}{2}I_r Cl^6 K^2 \rightleftharpoons \frac{I_r}{2} + KCl + Cl^2 - Q',$$

pour lequel $Q' = 36^{cal},1$.

Ce système donne une tension de chlore de quelques millimètres de mercure pour la température absolue $T' = 850°$. Si nous admettons que les courbes des tensions gazeuses des systèmes (I) et (II) sont homologues, en appelant T la température absolue pour laquelle la tension de magnésium du système (I) est égale à la tension de chlore du système (II) à $T' = 850°$, on peut écrire

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{T}{T'} \qquad \text{où} \qquad \frac{78}{36,1} = \frac{T}{850°},$$

ce qui donne $T = 1620°$, $t = 1347°C$.

Ayant préparé et purifié du silicium amorphe par la méthode de Vigouroux, nous l'avons intimement mélangé à de la magnésie calcinée dans la proportion de 7 de silicium pour 20 de magnésie, correspondant à 1 Si pour 2MgO. Le mélange fortement comprimé en pastille fut introduit dans un tube en fer fermé à un bout, lui-même enfoncé dans un tube de silice dans lequel on fit le vide. La partie du tube contenant le mélange fut alors chauffée pendant 3 heures entre 1280 et 1320°.

Dans les parties froides du tube en fer on obtint ainsi une belle cristallisation de magnésium sublimé. L'analyse des pastilles montra que 60 p. 100 de la magnésie avaient été réduits.

Ce résultat montre qu'à 1300° le système a une tension de magnésium au moins égale à la tension prévue.

Le mélange étant finement pulvérisé et fortement comprimé, bien qu'il n'y ait pas fusion, il peut se faire du silicate de magnésium, SiO^3Mg, dont la formation est exothermique. On aurait dans ce cas à considérer le système

$$\text{(III)} \qquad \tfrac{1}{2}Si_{sol} + \tfrac{3}{2}MgO_{sol} = \tfrac{1}{2}SiO^3Mg_{sol} + Mg_{gaz} - Q'',$$

où, si l'on prend 30^{cal} pour la chaleur de formation du silicate à partir de oxydes générateurs, $Q'' = 63^{cal}$.

La formation du silicate aurait donc pour double résultat d'augmenter la tension de magnésium pour une même température, mais aussi d'augmenter

(1) *Ann. de Chim.*, 10e série, 4, 1925, p. 212.

la proportion de magnésie correspondant à une même quantité de silicium réducteur.

Nous n'avons jamais constaté la formation de siliciure de magnésium quand le mélange se trouvait intégralement porté à une température au moins égale à 1200°. On peut en conclure que ce corps, pour une même température, a une tension de magnésium

$$\mathrm{Si\,Mg^2_{sol}} \rightarrow \mathrm{Si_{sol}} + 2\,\mathrm{Mg_{gaz}}$$

supérieure à celle des deux systèmes (I) et (III).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouveau type de composé acétylénique vrai, le phénoxypropine*. Note de MM. **L. Bert** et **E. Andor**.

L'un de nous a montré que le phénol sodé se condensait avec le dichloro-1.3-propène pour donner naissance à l'oxyde mixte de phényle et de β-chlorallyle

$$\mathrm{C^6H^5.O.CH^2.CH = CHCl}\ (^1).$$

Par analogie avec l'action du sodium sur les composés bromoéthyléniques, étudiée par A. Kirrmann (²), nous espérions obtenir avec le produit sus-dénommé :

1° Du phénoxypropène et du phénoxypropine vrai, engendrés par la réaction

$$2\,\mathrm{C^6H^5.O.CH^2.CH = CHCl} + 2\,\mathrm{Na}$$
$$= 2\,\mathrm{ClNa} + \mathrm{C^6H^5.O.CH^2.CH = CH^2} + \mathrm{C^6H^5.O.CH^2.C \equiv CH};$$

2° Le carbure érythrénique résultant de la duplication

$$2\,\mathrm{C^6H^5.O.CH^2.CH = CHCl} + 2\,\mathrm{Na}$$
$$= 2\,\mathrm{ClNa} + \mathrm{C^6H^5.O.CH^2.CH = CH.CH = CH.CH^2.O.H^5C^6}.$$

La réaction ne nous a pas donné le carbure 2°, mais, à côté de produits que nous travaillons à identifier, du phénoxypropine vrai

$$\mathrm{C^6H^5.O.CH^2.C \equiv CH},$$

(¹) L. Bert, *Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 1565.

(²) A. Kirrmann, *Comptes rendus*, **181**, 1925, p. 671

composé nouveau [1] dont nous allons décrire brièvement la préparation et quelques propriétés.

1^{at} de sodium est filé dans de l'éther anhydre auquel on ajoute ensuite 1^{mol} d'oxyde mixte de phényle et de β-chlorallyle. On porte à l'ébullition pour activer la réaction qui se montre paresseuse. Le sodium s'attaque lentement et une poudre marron s'en détache peu à peu. Au bout de 24 heures la réaction ne semble plus progresser. On sépare alors les fragments de sodium non transformés, traite par une quantité d'eau suffisante pour dissoudre le précipité formé, décante et lave la couche éthérée avec de l'eau, sèche, distille l'éther au bain-marie et fractionne le résidu sous pression réduite. Le nitrate d'argent en solution alcoolique révèle la présence d'un composé acétylénique vrai dans le distillat; l'isolement de ce composé par distillation fractionnée ne nous ayant pas donné de bons résultats, il nous a fallu recourir à une méthode chimique pour l'en extraire à l'état de pureté.

Nous avons pour cela régénéré par ClH le phénoxypropine vrai du précipité qu'il fournit avec ClCu ammoniacal, après avoir débarrassé la combinaison cuivreuse de toute impureté organique par broyages au mortier avec de l'alcool, puis avec de l'éther, suivis chaque fois d'essorages et de lavages avec ces mêmes solvants sur plaque filtrante de Buchner.

L'attaque du dérivé $C^6H^5.O.CH^2.CH = CHCl$ a lieu en peu de temps et le rendement est meilleur si l'on opère vers 110°, au sein du toluène, avec du sodium finement pulvérisé au préalable dans ce solvant bouillant.

Le phénoxypropine vrai se présente sous la forme d'un liquide incolore, jaunissant à la longue, mobile, à odeur assez intense, plus agréable que celle du phénylpropine vrai.

Il bout à 98° sous 23^{mm} et possède les constantes suivantes :

$$d_4^9 = 1,0427, \quad n_D^9 = 1,5396,$$

d'où R.M. trouvée 39,71, calculée 39,80.

Le phénoxypropine vrai fournit à l'analyse :

C pour 100, 81,59; H pour 100, 6,00, calculé pour C^9H^8O : C pour 100, 81,78 ; H pour 100, 6,10.

---

(1) Sous le nom d'oxyde de phénylpropargyle, L. Henry (*Comptes rendus*, **96**, 1883, p. 1235) a cru obtenir le même produit en traitant $C^6H^5.O.CH^2.CHBr = CH^2$ par KOH alcoolique, mais ses indications ($d^0 = 1,246$!) prouvent, à la lumière de nos résultats, qu'il n'a eu en mains qu'un produit très impur.

Le phénoxypropine vrai réagit instantanément sur le nitrate d'argent en solution alcoolique, en donnant des paillettes blanches nacrées de formule $C^6H^5.O.CH^2.C \equiv CAg.NO^3Ag$. L'acide nitrique fumant réagit explosivement sur cette combinaison argentique, dont nous avons fait l'analyse, par suite de cette difficulté, à moins d'un centième près, en ajoutant à une quantité connue de NO^3Ag pur dissous dans q. s. d'alcool un poids de carbure insuffisant pour insolubiliser tout le métal, filtrant et dosant l'argent dans le filtrat par la méthode de Charpentier.

Le phénoxypropine vrai agité avec une solution aqueuse froide de chlorure mercurique fournit au bout de peu d'instants un précipité blanc de combinaison mercurique.

Il donne immédiatement un précipité jaune verdâtre avec le chlorure cuivreux dissous dans l'ammoniaque.

Le phénoxypropine vrai constitue le premier terme d'une nouvelle classe de composés acétyléniques vrais dont nous aimerions que l'étude nous soit réservée.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réversibilité du système oxydoréducteur des solutions de glucides.* Note de M. **René Wurmser** et Mlle **Nélicia Mayer**, présentée par M. G. Urbain.

Il a été établi que les solutions de glucides réducteurs maintenues à l'abri de l'oxygène dans un milieu neutre ou alcalin subissent une évolution caractérisée par l'apparition d'un système oxydoréducteur [1]. Ce système peut être mis en évidence par un titrage électrométrique. Quand on verse progressivement un oxydant comme le ferricyanure de potassium dans la solution de glucide évoluée et que l'on détermine le potentiel de cette solution par rapport à l'électrode d'hydrogène, on obtient une courbe en S si l'on porte les potentiels mesurés en fonction des quantités d'oxydant introduites. Inversement si l'on verse dans la solution ainsi oxydée un agent réducteur tel que le chlorure de titane, on obtient une deuxième courbe en S dont le palier est au même niveau que celui de la courbe précédente mais est moins étendu, c'est-à-dire que la quantité de substance oxydée, déterminée par le titrage en retour est inférieure à la quantité de substance

(1) R. Wurmser et J. Geloso, *Journal de Chimie physique*, 25, 1928, p. 641; 26, 1929, p. 424 et 447; 28, 1931, p. 260.

réduite déterminée par le titrage au moyen de l'oxydant. Wurmser et Geloso avaient suggéré que cette différence entre les deux titrages était due à l'instabilité de la forme oxydée du système en équilibre. Nous avons cherché à mettre en évidence par des procédés chimiques cette décomposition irréversible et surtout à établir qu'elle constitue un prolongement non obligatoire de l'action de l'oxydant.

Pour montrer que dans l'action du ferricyanure la molécule réductrice subit une part d'oxydation irréversible et que celle-ci peut être évitée par l'emploi d'un agent oxydant plus doux, nous avons comparé les quantités de gaz carbonique produites au cours de l'oxydation par le ferricyanure de potassiun et par le bleu de méthylène.

L'évolution des solutions de glucides étant accélérée par l'alcalinité et l'élévation de température, les solutions sont préparées en maintenant dans le vide à 100° une solution de glucose 0,5 M dans de l'hydroxyde de sodium 0,1 M. Au bout d'un certain temps, la préparation est neutre et n'évolue plus sensiblement : son potentiel reste constant. Au cours de cette évolution, il se forme toujours du gaz carbonique. Pour mesurer ce gaz on opérait dans des ballons contenant 200^{cm^3} de la solution de glucide et munis d'un diverticule contenant de l'acide sulfurique dilué au cinquième, soigneusement vidés et scellés. Après 30 minutes à 100°, on mélange le contenu du diverticule et l'on extrait à l'aide d'une pompe le gaz carbonique formé. On obtient en moyenne 9^{cm^3} de CO^2. Si l'on poursuit plus longtemps le chauffage on trouve que la production de gaz carbonique n'augmente plus que très lentement : 11^{cm^3} après 60 minutes, 12^{cm^3} après 120 minutes.

La comparaison entre l'oxydation par le ferricyanure et par le bleu de méthylène était effectuée à l'aide de ballons munis d'un deuxième diverticule contenant l'oxydant. Après évolution de la solution, on mélangeait le contenu de ce diverticule avec la solution de glucide évoluée et on laissait l'oxydation se faire à 40°, pendant plusieurs semaines. En mélangeant enfin l'acide renfermé dans le premier diverticule avec la solution oxydée, on pouvait par extraction à la pompe obtenir les quantités de gaz carbonique formées au cours de l'oxydation, augmentées de celles formées pendant l'évolution. Des ballons témoins, sans oxydant, servaient à déterminer ces dernières.

Gaz carbonique produit pendant l'oxydation par le bleu de méthylène.

Bleu de méthylène.	Centimètres cubes de CO^2.					
g						
0	14,5	16,2	14,2	10,3	15,2	21 jours à 45°
1	19,9	19,9	19,8	19,1	20,2	
2	28,4	25,5			31,6	
0	19,6	18,8	15,6	19,4		3 mois à 45°
2	32,2	31,4	33	31,9		
4	46,5	46,6	43,6	50,1		

Gaz carbonique produit pendant l'oxydation par le ferricyanure de potassium.

$FeCN^6K^3$.	Centimètres cubes de CO^2.					
g						
0	13,9	15,7	15,6		15,7	21 jours à 45°
1,03	23,8	28,5	28,6			
2,06	33,4		42,5		43	
0	19,2	17,3	18,9		20,4	3 mois à 45°
2,06	51,6	51,4	46,2		59,3	
4,12	72,7	77,8	68,4		85,4	

Il résulte de ces chiffres que le rapport CO^2 dégagé/oxydant réduit correspond à 1/10e M CO^2 pour 1 H^2 cédé, dans le cas du bleu de méthylène, et à 4/10e M CO^2 pour 1 H^2, dans celui du ferricyanure de potassium. L'oxydation réversible de la forme réduite apparue au cours de l'évolution des solutions de glucides est donc prolongée par une phase irréversible, caractérisée par une décarboxylation plus ou moins profonde, ou plus ou moins rapide, suivant la nature de l'oxydant employé. C'est ce phénomène irréversible qui rend malaisé à mettre en évidence par des titrages en retour l'équilibre d'oxydoréduction dans les solutions de glucides et des autres corps organiques qui présentent un comportement analogue. L'oxydant de choix pour ce genre de détermination est une solution d'un indophénol.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrocarbures, isomères du rubrène, obtenus par hydrogénation du diphényl-9.11-diphénylène-9.12.10.11-dihydro-9.11-naphtacène.* Note[1] de M. **Marius Badoche**, présentée par M. M. Delépine.

On peut enlever régulièrement deux atomes d'hydrogène au rubrène $C^{42}H^{28}$, avec production d'un hydrocarbure incolore $C^{42}H^{26}$ [(2), (3)]. Je m'étais proposé de rechercher si par hydrogénation de ce dernier, il n'était pas possible de revenir au rubrène.

En réalité, d'après la constitution que Ch. Dufraisse et L. Enderlin (3) ont attribuée à cet hydrocarbure incolore, la déshydratation détermine une modification importante du squelette de la molécule initiale : elle lui fait perdre sa structure bifulvénique et la transforme en un dérivé naphtacénique, le diphényl-9.11-diphénylène-9-12.10.11-dihydro-9.11-naphtacène. En conséquence l'addition d'hydrogène avait peu de chances de ramener à la structure primitive; c'est effectivement ce que j'ai constaté.

L'hydrogénation a été effectuée suivant une méthode décrite autrefois par Berthelot (4), puis très heureusement améliorée par Schlenk (5). Elle consiste en principe à fixer le sodium métallique sur les doubles liaisons, puis à traiter par l'eau : l'hydrogène remplace le sodium qui s'en va sous forme de soude.

Cette addition du sodium aux hydrocarbures non saturés s'effectue, suivant leur structure moléculaire, soit d'une façon normale, en donnant des dérivés analogues à ceux que l'on obtient par les méthodes habituelles d'hydrogénation, soit d'une façon anormale, en déterminant différents phénomènes d'isomérisation, de polymérisation et même de scission. De toute manière la réaction, dans beaucoup de cas, n'est pas simple.

Vu la complexité de la molécule qui m'a servi de point de départ, il fallait s'attendre à ce que les résultats obtenus présentassent une assez grande complexité : de fait j'ai réussi à extraire cinq hydrocarbures.

L'étude de leurs propriétés, notamment leur déshydrogénation par la

---

(1) Séance du 29 février 1932.

(2) Ch. Dufraisse et M. Badoche, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 63.

(3) Ch. Dufraisse et L. Enderlin, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 183.

(4) M. Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, 12, 1867, p. 155.

(5) W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael et A. Thal, *Ber. Chem. Ges.*, 47, 1914, p. 473.

litharge, m'a permis de les séparer en deux groupes : 1° hydrocarbures correspondant à une addition normale simple, et dont la structure est restée celle du corps initial : ce sont par conséquent des hydronaphtacènes, ceux dont la description fait l'objet de cette Note ; 2° hydrocarbures résultant d'une réaction plus complexe et correspondant, sans doute, à une modification de squelette : ils sont en cours d'étude.

Hydrocarbures incolores, isomères du rubrène. — J'ai fait réagir à la température ordinaire, en tube scellé, pendant un temps variant de une à plusieurs semaines, le sodium pulvérisé sur l'hydrocarbure $C^{42}H^{26}$ en suspension dans l'éther anhydre. Il se produit une solution et un précipité extrêmement foncés que l'on décompose par l'eau.

D'après l'analyse élémentaire et la détermination des poids moléculaires, deux des hydrocarbures isolés correspondent à la fixation de la molécule H^2 et répondent à la formule $C^{42}H^{28}$, ce qui en fait deux nouveaux isomères du rubrène [1]. Tous les deux sont incolores et cristallisent avec du solvant (benzène) : ils présentent chacun deux points de fusion instantanée : l'un fond d'abord à 155°-156° avec perte de solvant (deux molécules de benzène), puis à 302°-303° (sans solvant); l'autre fond en premier lieu à 216°-217° avec perte de solvant (une molécule de benzène), puis à 337°-338° (sans solvant). Ils sont relativement peu solubles dans le benzène (de l'ordre de 1 pour 100 à la température ordinaire), les solutions ne sont pas fluorescentes. Par chauffage avec de la litharge, ils perdent deux atomes d'hydrogène en redonnant l'hydrocarbure initial avec un rendement presque intégral pour le premier, et un peu plus faible pour le second.

Constitution. — Le corps de départ étant un dérivé du 9.11-dihydronaphtacène, il est fort vraisemblable que l'hydrogénation a porté en 10 et 12, c'est-à-dire sur les deux autres carbones *méso*, lesquels sans nul doute doivent être les plus sensibles à l'hydrogénation. Dans ce cas, les deux hydrocarbures précédents seraient des diphényl-9.11-diphénylène-9.12.10.11-tétrahydro-9.10.11.12-naphtacènes, et leur isomérie serait de nature stéréochimique.

---

(1) L'autre isomère connu est le pseudo-rubrène (Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et G. Berchet, *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 1085).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité chimique de certaines classes d'amines.* Note (¹) de M. **M. Grunfeld**, présentée par M. M. Delépine.

Les recherches ici résumées vérifient pour un certain groupe de corps les prévisions formulées par Mme Ramart-Lucas en ce qui regarde le parallélisme entre la couleur et la réactivité chimique (²). Selon ces prévisions, tous les termes d'une même série telle que $A.CH^2.CH^2.R$ ou bien $A.CH.(CH^2.CH^2.R)^2$ où le chromophore introduit une même couleur et par suite possède un même état interne, doivent avoir, en ce qui regarde ce groupement chromophore, même réactivité s'exprimant par d'égales vitesses de réaction.

J'ai entrepris l'étude de l'absorption en même temps que celle de la réactivité chimique de certaines classes d'amines primaires et j'exposerai les résultats de mesures de vitesses de réactions effectuées sur des amines de formules

$$R.CH^2.CH^2NH^2 \quad \text{et} \quad R.CH^2.CH^2.CH(NH^2).CH^2.CH^2.R'.$$

La difficulté était de trouver une réaction des amines, dont la vitesse fût facilement mesurable.

J'ai envisagé d'abord l'action de l'éther oxalique (³), mais la réaction qui conduit à la formation d'une diamide oxalique est extrêmement rapide, même dans un solvant neutre à 0°.

Pour les mêmes raisons, je n'ai pu utiliser l'isocyanate de phényle, qui, avec les amines, donne des phénylurées.

Mon choix s'est fixé alors sur l'action du malonate d'éthyle qui conduit à la formation de diamides maloniques. Les auteurs (⁴) qui ont étudié cette réaction signalent qu'elle n'est pas très rapide, en sorte qu'elle se prête facilement à des mesures de vitesses de réaction.

(¹) Séance du 29 février 1932.

(²) Mme Ramart-Lucas, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 726.

(³) Hofmann, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, 1861, p. 494; *Ber. der deut. chem. Ges.*, 3, 1870, p. 776; Duvillier, Buisine, *Ann. Chim. et Phys.*, 5e série, **23**, 1881, p. 295; Henry, *Comptes rendus*, **100**, 1885, p. 946.

(⁴) Freund, *Ber. der deut. chem. Ges.*, **17**, 1884, p. 134; F. Chattawey et F. Mason, *Journ. Chem. Soc.*, **97**, 1910, p. 339 à 345; F. Chattawey et J. Olmsted, *Journ. Chem. Soc.*, **97**, 1910, p. 938; J. Bakes, R. West et A. Whiteley, *Journ. Chem. Soc.*, **119**, 1921, p. 359 à 379; R. West, *Journ. Chem. Soc.*, **127**, 1925, p. 748.

Ces mesures ont été effectuées de la façon suivante : j'ai mélangé 1^{mol} d'amine avec 0^{mol},5 plus un léger excès de malonate d'éthyle. j'ai ajouté de l'alcool absolu afin d'avoir une concentration d'environ 0.3 N en amine. (La concentration en amine a varié dans tous nos essais de 0.302 N à 0.309 N et le malonate d'éthyle se trouvait en excès par rapport à l'amine, l'excès variant dans les divers essais de 0.125 à 0.7 pour 100.) Dans des petites ampoules (même verre et même capacité), j'ai introduit 1$^{cm^3}$ de mélange. soit 0^{mol},0003 d'amine environ, et chauffé les ampoules scellées au bain-marie à la température d'ébullition de l'eau.

J'ai prélevé une ampoule toutes les trois heures. je l'ai brisée dans une fiole conique (Erlenmeyer de 50$^{cm^3}$), j'ai ajouté un peu d'alcool à 95°, de l'eau et une goutte d'acide rosolique comme indicateur. J'ai dosé l'amine n'ayant pas réagi par SO^4H^2 à N/50. La précision du virage correspond à deux gouttes, donc à environ 0$^{cm^3}$,1 de SO^4H^2 N/50 ou à 0,65 pour 100 d'amine, en prenant, comme il a été dit, pour chaque essai 0^{mol},0003 d'amine.

Les essais ont porté en premier lieu sur des amines primaires grasses à chaînes normales à poids moléculaires différents, avec le groupe NH^2 fixé sur un C primaire : la *n*-amylamine, la *n*-octylamine et la *n*-dodecylamine : puis sur l'amino-4-heptane dans lequel le groupe NH^2 est fixé sur un C secondaire : ensuite sur des amines ayant le groupe NH^2 fixé sur un carbure cyclanique : la cyclohexylamine et l'orthométhylcyclohexylamine.

Le tableau suivant résume quelques-uns des résultats obtenus. Nous donnons le pourcentage d'amine ayant réagi après une durée déterminée de chauffage :

Heures.	0.	6.	12.	18.	21.	27.	30.
n-amylamine	0	7,43	13,51	17,23	19,89	22,29	22,97
n-octylamine	0	7,46	12,23	17,85	19,80	22,08	24,67
n-dodecylamine	0	6,90	12,82	17,43	19,10	21,71	24,67
amino-4-heptane	0	2,61	3,27	5,88	6,53	8,49	9,15
cyclohexylamine	0	1,63	2,95	5,57	6,55	6,88	9,50
o-méthylcyclohexylamine	0	1,30	3,25	4,88	5,53	7,16	10,09

On peut observer que les trois premières des amines étudiées ont la même vitesse pour la réaction décrite, les trois dernières ont aussi entre elles la même vitesse de réaction.

La vitesse du premier groupe est de beaucoup plus grande (24 pour 100 environ en 30 heures) que celle du deuxième (9,5 pour 100 environ en 30 heures).

Au cours de mes essais, j'ai préparé les composés suivants qui n'étaient pas connus :

La N, N'-*di-n-dodécyloxalamide* (cristallisée dans le benzène et l'éther) fond à 120°-121°; la N, N'-*dicyclohexyloxalamide* (cristallisée dans le benzène et l'éther) fond à 273° (Maquenne); la N, N'-*di* (*orthométhylcyclohexyl*) *oxalamide* (précipitée de sa solution benzénique par addition d'éther) fond à 265° (Maquenne); la N-*n-dodécyl*. N'-*phénylurée* (cristallisée dans le benzène) fond à 84°-85°; la N, N'-*di-n-octylmalonamide* (précipitée de sa solution benzénique par addition d'éther) fond à 126°; la N, N'-*di-n-dodécylmalonamide* (cristallisée dans le benzène et l'éther) fond à 127°; la N, N'-*di* (*di-n-propylméthyl*) *malonamide* (cristallisée dans l'éther de pétrole) fond à 147°; la N, N'-*dicyclohexylmalonamide* (cristallisée dans le benzène et l'éther de pétrole) fond à 167°,5 (Maquenne); la N, N'-*di* (*orthométhylcyclohexyl*) *malonamide* (cristallisée dans le benzène et l'éther de pétrole) fond à 210°,5 (Maquenne).

CHIMIE ANALYTIQUE. — *La formaldoxime réactif très sensible des métaux du groupe fer et notamment du manganèse. Applications diverses* (*eaux minérales, etc.*). Note de M. **Georges Denigès**, présentée par M. A. Desgrez.

En 1899 (¹) A. Bach a montré que la formaldoxime, en milieu alcalin, fournissait, avec l'ion cuivrique, une combinaison présentant une coloration violette, encore sensible avec une solution renfermant $0^{mg},25$ de Cu^{II} par litre. L'auteur faisait remarquer qu'avant de procéder à la recherche du cuivre par la formaldoxime, il convenait d'éliminer les métaux du groupe fer.

Or l'étude attentive de cette réaction, appliquée à ces derniers, nous a montré qu'elle pouvait leur être avantageusement appliquée et présentait même un excellent caractère de spécificité pour chacun d'eux, soit par la coloration obtenue, soit par sa rapidité variable d'apparition, soit par son degré de labilité ou de résistance à la chaleur, au temps ou à un excès de réactif.

La préparation de ce dernier, pour des raisons de fixité de constitution

---

(¹) *Comptes rendus*, **128**, 1899, p. 363.

et de facilité d'obtention, a dû être modifiée en substituant le trioxyméthylène, de composition constante, au formol commercial à titre variable.

Réactif. — Mettre, dans un fort tube à essai, 3^{g} de trioxyméthylène et 7^{g} de chlorhydrate d'hydroxylamine. Ajouter 15^{cm^3} d'eau et porter le mélange à l'ébullition jusqu'à dissolution et clarification complètes. Laisser refroidir. Le réactif, inaltérable, est prêt pour l'usage.

Technique. — De ce réactif, on mettra I goutte dans chaque essai de 10^{cm^3} et aussitôt [1] après, II gouttes de lessive de soude (solution normale, environ) et l'on mélangera. En opérant ainsi avec des solutions salines de Mn^{II}, Ni^{II}, Co^{II}, Fe^{III} et Cu^{II}, renfermant par litre, 10^{mg} de ces métaux — dose optima pour une première étude — on observe, instantanément, avec Mn une coloration rouge orangé intense (n° 52 du Code des couleurs de Klincksiek et Valette), persistant avec le temps et aussi au bain-marie bouillant, même après un quart d'heure de chauffage; avec Ni une teinte verte, puis feuille morte (n° 178 du Code) persistant à froid, mais fortement atténuée après 2 minutes de bain-marie et ne laissant qu'une coloration violacée presque insensible en en prolongeant l'action 5 minutes; avec Co, une teinte jaune paille très faible, stable à froid et à chaud; avec Fe^{III} — mais seulement après 2 ou 3 minutes — une teinte violet rouge (n° 579 du Code), se développant lentement mais acquérant, après 12 heures, une intensité comparable à celle que fournissent, dans leur nuance respective, Mn et Ni. Elle disparaît complètement après 2 minutes de bain-marie et est remplacée par un faible précipité d'hydrate ferrique. Enfin, avec Cu, on constate la coloration violette (n° 70 du Code) signalée par Bach, mais avec des modalités non indiquées par cet auteur. Ainsi elle disparaît complètement à froid, après 12 à 15 heures, ou après 2 minutes de bain-marie. Au bout d'une heure, elle est déjà très atténuée dans les couches inférieures, la surface seule restant violette; une agitation vigoureuse (en brassant de l'air dans la masse liquide) la rétablit; puis elle s'affaiblit encore et si on la fait reparaître par agitation ce n'est que notablement affaiblie. Au bout d'un certain temps, cette réaction est devenue irréversible.

Avec des solutions à 50^{mg} de ces cations par litre [2], on observe les mêmes résultats, mais beaucoup plus accusés évidemment. Avec Cu, la teinte de début est verdâtre, violacée en surface, mais devient bleu violet par une vive agitation. Elle présente les alternatives de décoloration, puis de coloration plus haut signalées, quand on abandonne un temps suffisant le liquide au repos, puis quand on l'agite énergiquement.

En réduisant les doses des métaux employés à 1^{mg} pour Cu, Fe, Ni, Co et à $0^{mg},5$ pour Mn, les teintes sont les mêmes qu'avec 10^{mg} mais amoindries proportionnellement à la dilution. Les limites sont de $0^{mg},05$ par litre, pour le Mn; $0^{mg},10$ pour Cu, Ni et Fe^{III}; 20^{mg} pour Co. Au bain-marie bouillant, seule la coloration due à Mn persiste : celle des autres métaux disparaît en quelques minutes.

Les mêmes résultats sont obtenus avec des solutions renfermant de $0^{mg},1$ à 50^{mg} par

(1) Pour éviter les réductions de Cu^{II} et Fe^{III}, Cu^{I} et Fe^{II} n'agissant pas sur la formaldoxime alcaline.

(2) Dose qu'il ne faut pas dépasser, pour de bonnes observations.

litré des mêmes métaux et de fortes doses de chlorures (30^g par litre) et de carbonates alcalins.

Dans tous les cas, la résistance de la coloration produite par Mn à l'action de la chaleur est vraiment remarquable et permet de distinguer des traces de ce cathion même en présence des autres métaux du groupe fer.

Applications. — En dehors de l'identification et du dosage colorimétrique, en général, des métaux précités, la réaction formaldoximique permet de déceler et de doser presque instantanément les quantités les plus minimes de Mn dans les eaux naturelles, les eaux minérales, en particulier.

Enfin, par son aide et en se servant d'un témoin renfermant, par litre, 50^{mg} de cobalt salifié, exempt de nickel et en opérant sur 10^{cm^3} d'une solution, au même titre, d'un sel de cobalt du commerce, il est possible de déceler et de doser extemporanément jusqu'à deux millièmes de nickel, si l'on observe le liquide dans un tube sous une épaisseur d'au moins 5^{cm}.

GÉOLOGIE. — *Sur le Massif des Senhadjas* (Rif méridional). Note de M. **Jean Lacoste**, présentée par M. Ch. Jacob.

J'ai déjà brièvement signalé [1] l'importance du massif des Senhadjas comme élément structural de la région du Moyen-Ouergha. Des recherches récentes m'ont confirmé que son étude est de celles qui permettent de dégager le style tectonique de cette partie du Rif méridional.

Ce massif apparaît comme un vaste bombement anticlinal de calcaires jurassiques, émergeant de la série des marnes schisteuses d'âge jurassique et crétacé. Le contour des calcaires jurassiques donne au massif la curieuse forme générale d'un V, ouvert vers le Nord, dont les branches, l'une de direction Nord-Ouest-Sud-Est, l'autre, Sud-Ouest-Nord-Est, forment un angle de 60° environ.

Pour qui étudie le Rif méridional en venant de la zone atlantique, c'est la première fois qu'apparaît la direction Sud-Ouest-Nord-Est, direction qui est propre au Rif oriental. En d'autres termes, on peut dire que les Senhadjas se trouvent dans la zone de convexité maximum des plis rifains et qu'ils

---

[1] J. Lacoste, *A propos du massif des Senhadjas. Les rapports de sa partie occidentale avec la région prérifaine* (*C. R. S. Soc. Géol. France*, n° 8, 1930, p. 81-83).

appartiennent en partie au Rif occidental, en partie au Rif oriental. D'ailleurs il ne s'agit pas là, localement, de courbure, mais d'un angle brutal entre les deux directions.

Ce brusque changement d'orientation paraît être déterminé par la présence d'un môle résistant, dissimulé sous la couverture des marnes schisteuses au Sud-Est des Senhadjas, ainsi que le Dr Russo, en a émis l'hypothèse [P. Russo et Mme L. Russo, *Recherches géologiques sur le nord-est du Rif* (*Mém. Soc. of Sciences nat. du Maroc*, n° 20, 31 août 1929, p. 129 et suiv.)]. Les dislocations d'allure sub-verticales de l'aile orientale des Senhadjas évoquent bien la pression de cet ensemble calcaire contre une masse rigide. En outre, la présence d'affleurements de granite, à la pointe en V du massif, montre que le socle lui-même a été affecté par ces phénomènes de tectonique cassante.

Par contre, l'aile Sud-Ouest des Senhadjas, poussée vers le Sud, n'a pas rencontré de résistance, comme l'aile orientale. Elle presse et chevauche, selon le style courant de la région, les marnes schisteuses secondaires et même le bord Nord du synclinal miocène de l'Oued Teheris.

Ce chevauchement, qui s'amorce faiblement à l'extrémité Ouest du massif des Senhadjas (El Mena), gagne progressivement en amplitude vers le Sud-Est. Et l'on a ainsi l'exemple, démonstratif et rarement aussi net dans ce pays, d'une série qui, d'un pli droit régulier, passe de l'Ouest vers l'Est, *en sept kilomètres*, à un pli-faille avec chevauchements et décollements, arrivant, si on considère ceux-ci localement, à présenter tous les caractères d'une nappe.

Une autre observation importante concerne la nature des accidents produits au Sud, dans les séries schisteuses et marneuses, par la poussée provenant des Senhadjas et massifs voisins. On aurait pu penser que cette poussée allait déterminer un départ de ces séries de couverture en longs plis couchés ou en longues écailles chevauchantes. En fait, les mouvements tangentiels sont immédiatement amortis. Les séries schisteuses et marneuses, secondaires et tertiaires, se sont plissotées presque sur place; et le chapelet de synclinaux pincés, nummulitiques et miocènes, qui s'alignent, dans le pays des Tsouls, sur l'axe même du grand synclinal du Téhéris, précisent bien ce style d'ondulations peu larges ou de courtes imbrications sans déplacements tangentiels importants. Dans cette zone, les apparitions de Trias traduisent des accidents locaux et s'expliquent par des injections du terrain gypseux et salé, sous l'effet du serrage, dans l'épaisseur des sédiments plastiques.

En résumé, de la structure du massif des Senhadjas se dégagent les observations essentielles suivantes :

1° Une tectonique cassante, dont les accidents profonds intéressent même les roches du socle, est mise en évidence dans l'aile orientale du massif jurassique calcaire des Senhadjas. C'est, dans la partie de la région rifaine méridionale que j'ai étudiée, un des points où apparaît nettement le jeu des masses profondes.

2° L'aile occidentale du massif des Senhadjas montre, de proche en proche, le passage de séries parfaitement en place à des séries décollées; celles-ci présentent tous les caractères de nappes, et, étudiées isolément, elles pourraient être interprétées comme telles.

3° Les pressions transmises latéralement par les importants massifs jurassico-crétacés du Rif méridional n'ont déterminé, dans les séries marneuses, secondaires et tertiaires, de la couverture, que des plissements de faible amplitude, avec déversements vers le Sud, et non de grands mouvements tangentiels dirigés vers le Prérif.

SISMOLOGIE. — *Sur la propagation d'un séisme à l'intérieur d'un solide homogène, isotrope, élastique, semi-indéfini, limité par une surface plane.* Note (¹) de M. L. **Cagniard**, présentée par M. Ch. Maurain.

Lamb montrait en 1904, dans un Mémoire fondamental (*Phil. Trans. of the Royal Soc.*, 203, p. 1), que l'objet essentiel de la Sismologie théorique doit être l'étude de la propagation d'un *signal* plutôt que celle d'états de régime harmoniques.

En assimilant le sol à un solide homogène, isotrope, élastique, semi-indéfini, limité par une surface plane, Lamb étudiait la propagation *en surface* du séisme engendré par une source ponctuelle superficielle. Je me suis proposé de généraliser, dans diverses directions, les résultats de Lamb et, tout d'abord, de reprendre le problème qu'il avait traité :

1° En supposant que la source ponctuelle O est située à la profondeur h, et non en surface; cette source est une sphère de rayon infiniment petit par rapport à h, dont les pulsations radiales et isotropes, nulles avant l'origine des temps, s'effectuent suivant une loi arbitraire du temps.

2° En étudiant la propagation *à l'intérieur* du sol.

(1) Séance du 22 février 1932.

3° En évitant avant tout la décomposition en intégrale de Fourier.

Les phénomènes sont de révolution autour d'un axe passant par O normal à la surface. Soient ρ la distance d'un point M à cet axe, $z > 0$ la profondeur du point M; les composantes l_ρ et l_z de l'élongation dérivent de deux fonctions Ψ et U qui définissent respectivement les vibrations de condensation et celles de distorsion

$$l_\rho = \frac{\partial \Psi}{\partial \rho} - \frac{\partial U}{\partial z}, \qquad l_z = \frac{\partial \Psi}{\partial z} + \left(\frac{\partial U}{\partial \rho} + \frac{U}{\rho}\right).$$

A l'intérieur du sol ($z \geqq 0$), Ψ et U s'expriment ainsi :

$$\Psi(t, \rho, z) = \int_0^t \varphi(t-u)[A_1(u, \rho, z) + A_2(u, \rho, z) + A_3(u, \rho, z)]\,du,$$

$$U(t, \rho, z) = \int_0^t \varphi(t-u)\,B(u, \rho, z)\,du.$$

La fonction $\varphi(t-u)$ est nulle pour $t-u<0$. Je supposerai d'abord qu'elle est continue et indéfiniment dérivable quelle que soit la variable réelle $t-u$. Par exemple :

$$\varphi(t-u) = \begin{cases} 0 & \text{pour } t-u \leqq 0, \\ e^{-\frac{1}{t-u}} & \text{pour } t-u > 0. \end{cases}$$

Cette fonction $\varphi(t-u)$, assez arbitraire, ne dépend que de la loi de pulsation de la source et caractérise en somme l'onde sphérique isotrope incidente. Les fonctions A_1, A_2, A_3, B sont indépendantes au contraire de la constitution de l'onde incidente et caractérisent le phénomène de propagation. Je me bornerai actuellement à l'étude des ondes de condensation, définies par les fonctions A_1, A_2, A_3 ou les parties correspondantes Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 de l'intégrale Ψ.

Soit O′ le symétrique de O par rapport à la surface. Posons $\overline{OM} = R$ et $\overline{O'M} = R'$. Désignons par I l'angle d'incidence, égal à l'angle de réflexion, du « rayon sismique » qui, au sens de la sismologie géométrique, se réfléchit à la surface du sol avant d'atteindre M. Soient Ω_1, Ω_2, Ω_3 les vitesses de phase des ondes harmoniques planes de condensation, de distorsion et de Rayleigh, n le rapport Ω_1/Ω_2, v une variable réelle d'intégration et posons ($i = \sqrt{-1}$) :

$$\tau_1 = \frac{\Omega_1 u}{R'}; \qquad \zeta_1 = \frac{\tau_1 \cos I + iv\sqrt{\tau_1^2 - 1}\,\sin I}{\Omega_1}.$$

$\sqrt{\tau_1^2 - 1}$ signifiant la racine arithmétique.

Désignons respectivement par $\mathcal{R}$ et $\mathcal{I}$ la partie réelle et le coefficient de i d'une quantité complexe. Convenons que $\mathcal{R}\left[\sqrt{\xi_1^2+(1/\Omega_2^2-1/\Omega_1^2)}\right]$ est positif et soit enfin $\Phi(u)$ la primitive de $\varphi(u)$ qui s'annule pour $u \leqq 0$. On a

$$A_1 = \begin{cases} 0 & \text{pour } u < \dfrac{R}{\Omega_1}, \\ \dfrac{1}{R} & \text{pour } u > \dfrac{R}{\Omega_1}, \end{cases} \quad \text{d'où} \quad \Psi_1 = \begin{cases} 0 & \text{pour } t < \dfrac{R}{\Omega_1}, \\ \dfrac{1}{R}\,\Phi\left(t-\dfrac{R}{\Omega_1}\right) & \text{pour } t > \dfrac{R}{\Omega_1}, \end{cases}$$

$$A_2 = \begin{cases} 0 & \text{pour } u < \dfrac{R'}{\Omega_1}, \\ -\dfrac{1}{R'} & \text{pour } u > \dfrac{R'}{\Omega_1}, \end{cases} \quad \text{d'où} \quad \Psi_2 = \begin{cases} 0 & \text{pour } t < \dfrac{R'}{\Omega_1}, \\ -\dfrac{1}{R'}\,\Phi\left(t-\dfrac{R'}{\Omega_1}\right) & \text{pour } t > \dfrac{R'}{\Omega_1}, \end{cases}$$

$$A_3 = \begin{cases} 0 \quad \text{pour } \tau_1 < 1 \quad \text{ou} \quad u < \dfrac{R'}{\Omega_1}, \\ \dfrac{4}{\pi R'}\displaystyle\int_0^1 \frac{dv}{\sqrt{1-v^2}}\,\mathcal{R}\left[\frac{\xi_1\left(\xi_1^2-\dfrac{1}{\Omega_1^2}\right)\sqrt{\xi_1^2+\left(\dfrac{1}{\Omega_2^2}-\dfrac{1}{\Omega_1^2}\right)}}{\xi_1\left(\xi_1^2-\dfrac{1}{\Omega_1^2}\right)\sqrt{\xi_1^2+\left(\dfrac{1}{\Omega_2^2}-\dfrac{1}{\Omega_1^2}\right)}-\left(\xi_1^2+\dfrac{1}{2\Omega_2^2}-\dfrac{1}{\Omega_1^2}\right)^2}\right] \\ \qquad\qquad \text{pour} \quad u > \dfrac{R'}{\Omega_1}. \end{cases}$$

Ψ_1 définit l'onde incidente dont le front avant est la portion de la surface de la sphère $R=\Omega_1 t$ comprise à l'intérieur du sol. Au passage de l'onde Ψ_1 supposée unique, un point M quelconque vibre pendant la même durée que la source et revient au repos si le signal est de durée limitée.

L'onde Ψ_2 a des propriétés semblables à celles de Ψ_1 mais ne peut être dissociée de l'onde Ψ_3, qui a même front avant, que par un artifice de langage. Elle représente une réflexion idéale : les fonctions Ψ_3 et U marquent la différence entre la réflexion réelle et une réflexion idéale.

L'onde Ψ_3 persiste indéfiniment, même si le signal est de durée limitée. L'élongation tend, bien entendu, vers zéro quand t devient infini, quoique A_3 devienne infini en même temps que u.

D'autre part, le dénominateur de la fonction sous le signe d'intégration ne possède que la racine $i\sqrt{1/\Omega_3^{2-1}/\Omega_1^2}$. La variable ξ_1 n'égale jamais cette racine, mais peut en approcher autant qu'on veut pour certaines valeurs de ρ, z, t. Ce fait se traduit par une déformation de l'onde Ψ_3, particulièrement profonde et caractéristique aux époques voisines de R/Ω_3 quand la droite OM est peu inclinée sur l'horizon et quand R est grand par rapport à h. Un fait analogue se produit pour l'onde de distorsion U. Ce phénomène, dont la parenté avec l'onde harmonique de Rayleigh est évidente,

existe cependant, mais avec plus ou moins de netteté, en tout point M et à tout instant depuis l'arrivée de l'onde $\Psi'_2 + \Psi'_3$. Il ne peut pas, éventuellement, lui correspondre une discontinuité cinématique quelconque. On ne doit pas le considérer comme une onde particulière, le dissocier de l'onde réfléchie : il constitue l'onde réfléchie elle-même.

MÉTÉOROLOGIE. — *Les courants aériens superposés en saison sèche au-dessus de la presqu'île du Cap Vert.* Note de M. **Henry Hubert**.

Ayant reçu communication de graphiques journaliers de sondages aérologiques effectués à Dakar par le Service Météorologique de l'A. O. F., j'ai entrepris une reconstitution générale, d'après ces documents, de l'allure des courants aériens au-dessus de la presqu'île du Cap Vert pour les deux derniers mois de l'année 1931. Il se dégage de ce travail les renseignements d'ensemble suivants :

1° La superposition, en saison sèche, de trois courants aériens (alizé, harmattan, contre-alizé), telle que je l'ai indiquée dans une série de publications (1911-1926), se trouve une fois de plus confirmée. Il ne paraît y avoir rien à modifier quant aux caractères généraux de ces courants, tels qu'ils ont été décrits antérieurement.

2° Il est confirmé que le passage, sur une même verticale, d'un courant aérien à celui qui lui est contigu, se traduit par un changement brutal de direction (et certainement aussi de température).

3° Les variations d'extension en altitude de ces courants, que j'avais déjà signalées, se révèlent si importantes que l'instabilité de la base ou du sommet de ces courants est la règle. Quelques précisions paraissent nécessaires à ce sujet.

a. La limite commune, *sommet de l'alizé-base de l'harmattan*, qui ne paraît pas dépasser 1800^m dans la région considérée, et dont l'altitude moyenne est voisine de 800-900^m, peut, par exemple, descendre, en quelques heures, de 1000 ou 1300^m à zéro, auquel cas l'alizé disparaît alors de la surface, étant rejeté dans l'Ouest et remplacé au sol par l'harmattan. La remontée en altitude de cette limite peut être aussi rapide que l'a été la descente.

b. La limite commune, *sommet de l'harmattan-base du contre-alizé*, subit des variations d'altitude encore plus fortes, tombant, par exemple, en moins de 24 heures, de 5000^m à moins de 2000^m et pouvant s'abaisser jusqu'à 500^m.

Il est rappelé ici qu'en dehors de modifications de température et de vents au sol, que j'ai déjà signalées comme accompagnant les brusques et importantes variations d'altitude de la base des courants aériens de la région de Dakar, ces variations ne s'accompagnent pas de changements notables du temps (exceptionnellement petites pluies d'hiver en relation avec l'abaissement de la base du contre-alizé).

4° Les variations d'altitude des deux limites précédemment indiquées ont lieu d'ordinaire d'une façon indépendante pour chacune de ces limites. Elles peuvent être en même temps de même sens, ou divergentes, ou quelconques. Par suite, l'harmattan, compris entre les deux limites, peut aussi bien occuper une tranche d'atmosphère dépassant 3500^m, que se trouver réduit à moins de 200^m d'épaisseur.

5° Si, sur une même verticale et pour un même moment, la direction de l'alizé reste pratiquement constante aux différentes altitudes auxquelles se manifeste ce courant, la constance de direction n'est généralement pas la règle dans chacun des deux courants supérieurs.

a. Dans sa partie basse, l'harmattan est un courant d'est, en général sur plusieurs centaines de mètres de hauteur, puis, *progressivement* et en fonction de l'altitude, il dévie vers sa droite (ou vers sa gauche) de façon à passer à une direction pouvant atteindre le Sud-Sud-Est (ou le Nord-Nord-Est) et, exceptionnellement le Sud (ou le Nord).

b. De même, le contre-alizé, dans sa partie basse et moyenne, est un courant du Sud-Ouest (exceptionnellement Nord-Ouest), mais il semble passer, dans sa partie la plus élevée (sans doute au-dessus de 8000^m), à une direction Ouest.

6° Les condensations, exceptionnelles dans l'harmattan, s'observent au contraire dans l'alizé (*cumulus*) et surtout dans le contre-alizé (*cirrus*, *alto-cumulus*, etc.). L'abaissement possible de ce dernier courant explique qu'il puisse véhiculer de véritables systèmes nuageux.

Les renseignements ci-dessus présentent un intérêt pratique notable, en particulier pour la navigation aérienne. Ils s'appliquent d'ailleurs, sans aucun doute, à l'ensemble de la zone littorale comprise au moins entre Port-Étienne et Dakar.

ZOOLOGIE. — *Sur les cellules à bâtonnets des Poissons.* Note de M. **Henri Gauthier**, présentée par M. M. Caullery.

On sait que les tissus les plus divers de nombreux poissons marins ou d'eau douce présentent de place en place des corpuscules qui ont d'abord été interprétés comme un des stades évolutifs d'un Sporozoaire énigmatique ([1]), la *Rhabdospora thelohani* Laguesse 1895, et qui ont été reconnus depuis ([2]) comme des cellules normales, mais tout à fait singulières. Si leur structure morphologique est minutieusement décrite, nous en sommes encore réduits, en ce qui concerne leur origine et leur physiologie, à de simples conjectures.

J'ai trouvé au printemps dernier ces curieuses formations chez le *Cyprinodon iberus* C. V., petit poisson d'eau douce du Sud-Oranais, et je m'efforce de déceler leur véritable nature.

Je les ai étudiées d'abord sur des poissons adultes : Trigles, *Ophisurus serpens* (L.), *Cyprinodon iberus* C. V., *Tellia apoda* Gervais, enfin *Gambusia holbrooki* (Girard), petit Cyprinodonte nord-américain récemment introduit en Algérie par l'Institut Pasteur en vue de la lutte contre les moustiques. J'ai retrouvé les faits observés par Mme Plehn, revu notamment ces cellules émettre dans l'intestin et dans les gros troncs vasculaires des sécrétions qui semblent visqueuses, et noté qu'en aucun cas ces sécrétions, ni aucune partie de la cellule, ne se colorent par le mucicarmin. J'ai pu me rendre compte qu'après fixation au Bouin-Hollande, tantôt les bâtonnets sont réfractaires à toute coloration élective par les colorants nucléaires, tantôt ils prennent vivement l'hématoxyline ferrique, et j'étudie leur comportement vis-à-vis de la réaction de Feulgen.

Je dois signaler en particulier, ce qui n'avait pas été vu, que, chez un *Cyprinodon iberus* en pleine activité sexuelle, les parois des gros troncs vasculaires de la région moyenne du testicule ont été trouvées farcies de ces cellules, contenant des bâtonnets en pleine turgescence et très vivement colorés, en noir opaque, par l'hématoxyline ferrique après une différencia-

---

([1]) Thélohan, *Comptes rendus*, **114**, 1892, p. 136, et *Journ. Anat. Physiol.*, **28**, 1892, p. 163; Laguesse, *Rev. biol. Nord Fr.*, VII, 1895, p. 343, et *Anat. Anz.*, **28**, 1906, p. 144; Labbé, *Thierreich*, Lief. 5, *Sporozoa*, 1899.

([2]) M. Plehn, *Anat. Anz.*, **28**, 1906, p. 92; *Ibid.*, **29**, 1906, p. 152; Léger et Duboscq, *Comptes rendus*, **148**, 1909, p. 1547.

tion normale. D'autre part, dans l'épithélium intestinal d'un *Tellia apoda*, j'ai trouvé ces bâtonnets hypertrophiés jusqu'à devenir confluents, et très fortement imprégnés à l'argent, après traitement par la méthode de Golgi.

J'ai coupé ensuite *in toto* et examiné en série deux alevins de Gambuse, fixés aussitôt après leur mise au monde (les Gambuses sont ovovivipares) et deux jeunes de la même ponte, âgés de 5 mois. Chez les premiers, les cellules à bâtonnets se montrent en grande quantité exclusivement : 1° dans la muqueuse du plafond buccal; 2° dans le tissu lacunaire très lâche qui entoure les ganglions spinaux et sympathiques, les veines cardinales antérieures et le péricarde; 3° appliquées étroitement contre la tunique externe du tube digestif, ou logées entre les cellules de la muqueuse. Certaines même, très rares, sont intercalées dans les fibres de la musculeuse, et l'on peut d'autant plus se demander si elles ne traversent pas les tuniques de l'extérieur vers l'intérieur qu'on les retrouve bien, chez le jeune de 5 mois, assez nombreuses dans la muqueuse, mais qu'elles sont devenues extrêmement rares à l'extérieur de la séreuse. D'autre part, ni chez l'adulte, ni chez aucun adulte d'autres espèces, on ne les y a jamais vues; mais cela provient peut-être de ce que l'intestin est rarement coupé *in situ*.

J'ai peine à croire que ces cellules puissent se différencier sur place, aux dépens de tissus aussi divers, étant donnés leurs caractères très particuliers et constants. Autant que mes observations me permettent de le supposer, j'inclinerais plutôt à admettre qu'elles prennent naissance, au cours de l'embryogenèse, aux dépens d'ébauches définies, qu'elles émigreraient, déjà différenciées, par la voie lymphatique et qu'elles s'installeraient peu à peu, avec leurs caractères si particuliers déjà acquis, dans les divers organes d'où elles sont connues. On ne les a jamais trouvées dans le sang ni dans les parois des capillaires sanguins, mais seulement dans celles des vaisseaux d'un calibre important.

Enfin je me suis demandé si ces éléments n'auraient pas quelque affinité avec les tissus corticaux-surrénaux ou paraganglionnaires. Et j'étudie leur réaction vis-à-vis des sels de chrome, avec des résultats jusqu'ici négatifs.

Je crois, en résumé, qu'en l'état actuel du problème, c'est par l'étude des embryons que les recherches doivent se poursuivre, ce que je me propose de faire dès que les Gambuses auront repris leur activité sexuelle.

PHYSIOLOGIE. — *Effets de l'adrénaline sur les vaisseaux de la patte et du rein*. Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Charles Richet.

Hartman a prétendu que l'adrénaline dilate les vaisseaux périphériques alors qu'elle contracte ceux du territoire splanchnique. Mais cette assertion

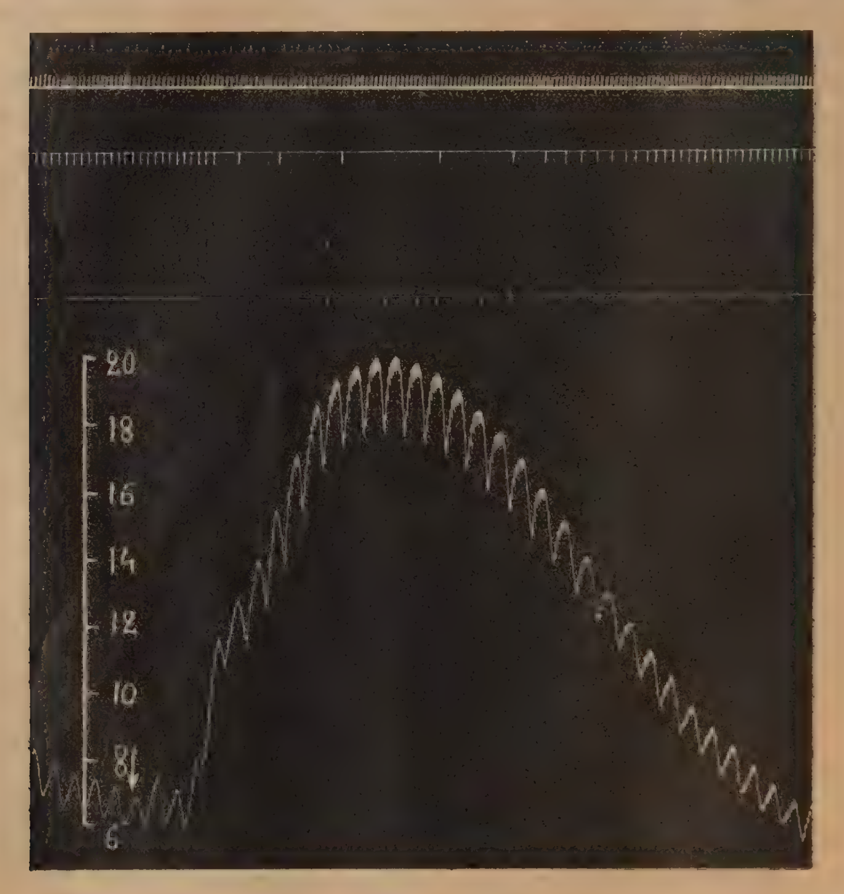


Fig. 1. — Expérience du 28 novembre 1931. Chien de 17^{kg}, anesthésié par le chloralose (12^{cg} par kilogramme), ayant ses vagues coupés au cou, soumis à la respiration artificielle et ayant reçu, en injection intraveineuse, 1^{g} de novirudine. Première ligne : temps en secondes; deuxième ligne : débit sanguin de la veine rénale; troisième ligne : débit veineux de la veine fémorale; quatrième ligne : variations de la pression carotidienne enregistrées par le manomètre à mercure. Au point marqué par la flèche, injection, dans la saphène, de 0^{mg},10 d'adrénaline en solution dans 10$^{cm^3}$ de soluté physiologique de chlorure de sodium. Tracé reproduit en grandeur naturelle.

a été récemment critiquée par Schretzenmayr, qui a affirmé qu'aux doses hypertensives l'adrénaline augmente le tonus de tous les vaisseaux de la grande circulation qui ont une innervation sympathique et que c'est seule-

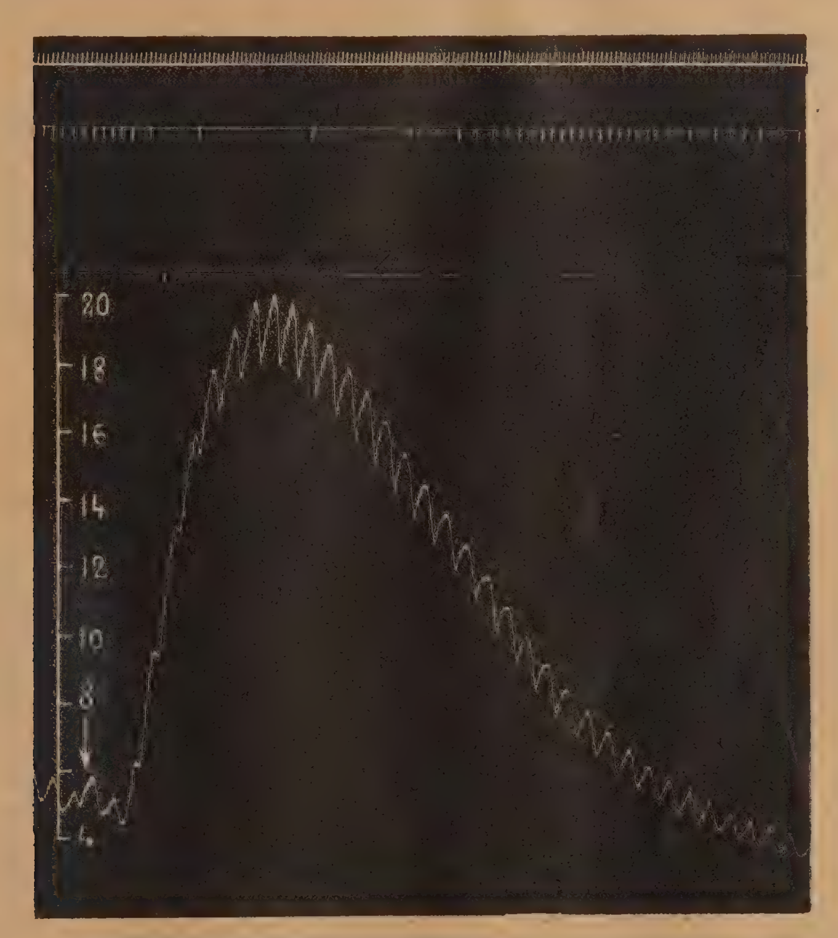


Fig. 2. — Suite de la figure 1. Au point marqué par la flèche, injection, dans la saphène, de $0^{mg},25$ d'adrénaline en solution dans 25^{cm^3} de soluté physiologique de chlorure de sodium. Tracé reproduit en grandeur naturelle.

ment par l'effet d'une distention passive, résultant probablement de la faible épaisseur relative de leurs parois musculaires, que certains vaisseaux se dilatent quand la pression artérielle est fortement élevée par l'adrénaline.

Nous avons repris l'étude de cette question ([1]) en enregistrant, sur des chiens anesthésiés par le chloralose, ayant leurs vagues coupés au cou, soumis à la respiration artificielle et ayant reçu en injection intraveineuse une substance anticoagulante, les variations de l'écoulement sanguin de la veine rénale et de la veine fémorale, ceci au moyen de deux compteurs de débit du type Condon reliés, chacun, à un signal de Desprez.

Nous avons pu ainsi constater que des doses d'adrénaline, qui provoquent une forte hypertension, diminuent l'écoulement de la veine rénale mais augmentent celui de la veine fémorale. La diminution du flux veineux rénal et l'augmentation du flux veineux fémoral sont maximaux au moment où l'hypertension est la plus forte. La vaso-constriction rénale cesse longtemps avant que la pression carotidienne soit revenue à son niveau initial tandis que la vaso-dilatation de la patte persiste tant que cette pression n'est pas redevenue ce qu'elle était avant l'injection.

Si l'on injecte une dose plus forte d'adrénaline, l'écoulement de la veine rénale diminue encore, mais celui de la veine fémorale subit, après une faible augmentation initiale, une diminution très forte et très prolongée. Pendant que la pression artérielle s'abaisse, la vaso-constriction rénale cesse, tandis que celle de la patte demeure si forte que l'écoulement de la veine fémorale est complètement arrêté.

Les résultats de nos expériences infirment donc les affirmations de Schretzenmayr. En effet, si la vaso-dilatation de la patte résultait d'une distension passive des vaisseaux par l'hypertension, elle devrait être d'autant plus marquée que cette hypertension serait plus forte. Or, il n'en est rien.

Puisqu'on admet généralement que les doses très faibles d'adrénaline sont hypotensives et vaso-dilatatrices, les doses moyennes et fortes hypertensives et vaso-constrictives, nous pensons que le seuil de l'action vaso-constrictive de l'adrénaline n'est pas le même pour les différents territoires vasculaires et qu'en particulier des concentrations d'adrénaline, qui produisent déjà une vaso-constriction du rein, provoquent encore de la vaso-dilatation de la patte. Les expériences de Flatow et Morimoto viennent d'ailleurs à l'appui de cette hypothèse.

Ajoutons toutefois que l'élévation de la pression carotidienne favorise la vaso-dilatation de la patte non seulement directement mais encore indirectement par l'effet du réflexe sino-carotidien.

([1]) La bibliographie complète en sera publiée ailleurs.

PHONÉTIQUE. — *Résumé du pli cacheté* n° 10476, *déposé par M.* **Jules Forest** *le* 24 *août* 1931 *et ouvert à la demande de l'auteur le* 26 *octobre* 1931.

L'auteur pense que 28 « sons syllabiques » suffisent pour énoncer tous les mots de la langue française et de la plupart des langues étrangères et qu'il serait possible d'inscrire séparément ces sons sur des disques ou des cylindres, suivant les procédés en usage dans l'industrie du phonographe. En appuyant sur des touches, on émettrait successivement les syllabes dont se compose un mot. . . . .

L'appareil, auquel l'auteur donne le nom de dactylophone, pourrait être utilisé par les muets pour exprimer leurs pensées par des sons.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur une nouvelle hormone sexuelle cristallisée retirée de l'urine des juments gravides.* Note (¹) de MM. **A. Girard**, **G. Sandulesco**, **A. Fridenson** et M. **Ir. J. J. Rutgers**, transmise par M. R. Fosse.

La découverte de Zondek, démontrant le passage des hormones sexuelles dans l'urine des femmes enceintes, a été le point de départ d'une importante série des travaux chimiques qui ont abouti à l'isolement de la folliculine cristallisée [Butenandt (²), Doisy (³)]. Cette substance est une oxycétone de formule $C^{18}H^{22}O^{2}$. Marrian (⁴) a découvert une deuxième substance $C^{18}H^{24}O^{3}$, elle-même étroitement apparentée à la folliculine; une tonne d'urine de femme, après épuisement par 5000^{kg} de chloroforme, produit en moyenne 60^{mg} de folliculine et $0^{g},6$ de corps de Marrian.

Zondek a fait connaître que l'urine des juments gravides était beaucoup plus riche en substances œstrogènes que celle des femmes enceintes.

C'est à la suite de cette constatation que nous entreprîmes l'extraction des hormones sexuelles à partir de cette matière première.

Avant son épuisement aux solvants, l'urine doit être soumise à une hydrolyse acide, qui a pour effet de détruire une combinaison fragile, hydrosoluble, des hormones.

(¹) Séance du 29 février 1932.

(²) A. Butenandt, *Untersuchungen über das weibliche Sexualhormon*, Weidmannsche Buchhandlung, Berlin, 1931.

(³) *Journ. biol. Chemistry*, 87, 1930, p. 357; 91, 1931, p. 791.

(⁴) Marrian, *Bioch. Jn.*, 24, 1930, p. 435.

L'extraction des hormones à partir de l'extrait total a été conduite en suivant, dans leurs grandes lignes, les techniques opératoires publiées par Butenandt et Doisy (*loc. cit.*). Les hormones se séparent sous forme d'une masse brune résineuse que l'on purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool.

Les eaux mères alcooliques sont traitées pendant un quart d'heure à l'ébullition, par la semi-carbazide. Par refroidissement les semi-carbazones, presque totalement insolubles dans l'alcool, se séparent. Après hydrolyse acide, elles fournissent une nouvelle quantité d'oxycétones qui est jointe à la portion principale.

Les cristallisats ainsi obtenus, dont l'activité physiologique s'était révélée presque aussi grande que celle de la folliculine humaine pure, en différaient cependant par un point de fusion très imprécis et surtout un pouvoir rotatoire notablement plus élevé.

En soumettant la substance à une longue série de cristallisations fractionnées dans l'alcool, nous sommes parvenus à la diviser en trois groupes de fractions :

1° Une fraction de tête de très faible solubilité et de pouvoir rotatoire voisin de $(\alpha)_D = +170°$.

2° Des fractions de cœur, plus solubles dont le pouvoir rotatoire spécifique était compris entre $+230°$ et $+260°$.

3° Des fractions de queue de solubilité assez grande dont le pouvoir rotatoire descendait jusqu'à $+140°$.

L'étude polarimétrique de ces diverses fractions révélait ainsi l'existence d'au moins trois corps différents, dont nous avons entrepris la séparation.

La fraction $(\alpha)_D = +170°$, de beaucoup la plus abondante, était constituée par la folliculine elle-même. Après cinq recristallisations dans l'alcool méthylique, l'éther acétique, le dioxane, ses constantes physiques s'établirent ainsi :

$(\alpha)_D^{15} = +163°$ (en solution à 1 pour 100 dans le dioxane); F. 259°-260° (corr.); semi-carbazone : F. 266°-267° (corr.); oxime : F. 241°-242°; benzoate $(\alpha)_D^{15} = +128°$ (à 1 pour 100 dans le dioxane); F. 218°-219° (corr.); éther oxyde méthylique : F. 173°-174° (corr.).

M. Gaudefroy, qui a eu l'obligeance d'effectuer pour nous l'étude cristallographique, reconnut que la substance pouvait exister sous deux modifications cristallines différentes, l'une appartenant au système orthorhombique, l'autre au système monoclinique; cette dernière était en tous points identique à la theeline de Doisy étudiée au point de vue cristallographique par Slawson [1].

---

[1] Slawson, *Journ. biol. Chemistry*, 87, 1930, p. 373.

Les fractions dont le pouvoir rotatoire était intermédiaire entre $+170^\circ$ et $+240^\circ$ purent être enrichies systématiquement par des épuisements répétés à l'éther froid; les éthers réunis furent ensuite distillés progressivement. La substance nouvelle se concentrait dans les eaux mères finales. Il fut ainsi possible de réunir à partir de sept tonnes d'urine de jument, 1^{g} environ d'une fraction possédant un pouvoir rotatoire supérieur à 250° mais qui fondait encore sur un grand intervalle de degrés.

La majeure partie de la nouvelle substance restait dans les fractions intermédiaires.

Les traitements à l'éther, même répétés, ne permirent pas de pousser plus avant la purification de l'oxycétone à pouvoir rotatoire élevé, par contre ce but fut atteint par l'emploi de l'éther acétique. Mais, tandis qu'avec l'éther la fraction restée dissoute se montrait la plus riche en corps nouveau, ce fut l'inverse avec l'éther acétique.

On procéda alors par cristallisations simples et l'on recueillit ainsi après un grand nombre d'opérations 100^{mg} environ d'un corps dont le pouvoir rotatoire ne s'élevait plus et qui fondait sur 2°.

$(\alpha)_{D}^{15} = +308^\circ$ (en solution à 1 pour 100 dans le dioxane). F. 238°-240° (corr.) (en tube capillaire par immersion instantanée).

Les propriétés physiques de ce nouveau corps sont extrêmement voisines de celles de la folliculine, toutefois il se montre un peu plus soluble que cette dernière dans tous les solvants; comme elle, il se sublime avec facilité dans le vide profond entre 170° et 200°.

Les propriétés chimiques, de même, se confondent complètement avec celles de la folliculine, et le nouveau corps se prête avec la même facilité à l'obtention de tous les dérivés connus de l'hormone ovarienne.

La discussion des analyses, l'étude cristallographique, l'étude du spectre d'absorption dans l'ultraviolet, la description des dérivés, la mesure de l'activité physiologique (qui paraît nettement inférieure à celle de la folliculine) feront l'objet d'un prochain Mémoire.

Pour rappeler à la fois l'origine équine de cette nouvelle hormone et son étroite parenté avec la folliculine, nous proposons de la désigner désormais sous le nom d'équiline.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les réserves en vitamines* A *et* D *de quelques poissons cartilagineux*. Note [1] de MM. **Émile André** et **Raoul Lecoq**, présentée par M. A. Desgrez.

Depuis longtemps il a été constaté que certaines huiles extraites du foie de divers poissons cartilagineux possèdent une action curative dans le traitement du rachitisme. Gobley [2] a signalé tout particulièrement l'action antirachitique de l'huile de foie de raie, sans indiquer d'ailleurs de quelle espèce du genre *Raja* avait été retirée l'huile dont il vante les mérites.

Cependant on s'est demandé de nos jours si les poissons cartilagineux ne devaient pas être considérés comme naturellement rachitiques. Cette hypothèse est d'accord avec les résultats des analyses biochimiques de Portier et Fontaine [3] concernant la calcémie et la phosphatémie comparées chez les poissons osseux et les poissons cartilagineux. Toutefois les auteurs américains, Bodanski, R. M. et H. Bakwin [4] n'ont constaté aucune différence dans la proportion de phosphatase normalement contenue dans les tissus de ces deux catégories de poissons.

Il nous a paru intéressant, dans ces conditions, de rechercher, dans l'huile du foie (organe naturel de réserve) de quelques poissons cartilagineux, les vitamines A et D. Nous nous sommes adressés à cet effet à la Centrine humantin ou Porc de mer (*Centrina vulpecula* Rondelet), à la Liche commune du Gatte (*Scymnus Lichia* Müller et Henlé) et au Pocheteau blanc ou Raie batis (*Raja batis* Linné) dont les huiles de foie authentiques préparées respectivement en 1924, 1925, 1926, présentaient les caractères physiques et chimiques résumés dans le tableau ci-après.

Ces huiles avaient été conservées en flacons presque pleins, bouchés à la cire, tenus à l'abri de la lumière vive et sans aucune précaution spéciale.

L'huile de foie de *Scymnus Lichia* avait déjà fait l'objet d'une étude chimique antérieure [5].

---

(1) Séance du 29 février 1932.

(2) *J. de Pharm. et Chim.*, 3e série, 5, 1844, p. 306.

(3) *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 1218, et **194**, 1932, p. 395.

(4) *Journ. of biol. Chem.*, **94**, 1931, p. 550.

(5) E. André et H. Canal, *Ann. de Chim.*, 10e série, **7**, 1927, p. 79.

	Scymnus Lichia.	*Centrina vulpecula.*	*Raja batis.*
Densité	0,8824	0,9059	0,9320
Indice de réfraction n_D	(19°) 1,4848	(18°) 1,4712	(25°) 1,4811
Pouvoir rotatoire	+3°,16	−4°,15	−3°,36
Indice de saponification	58,5	135,3	183,3
Indice d'iode (Hanus)	282,0	90,0	167,4
Acides gras	43,0	73,0	93,0
Indice de saponification de ces acides	174,7	161,0	191,0
Indice d'iode des acides gras	108,0	92,0	176
Matières insaponifiables	57,0	20,5	2,24

L'étude biologique a été effectuée sur le rat blanc, selon les techniques habituelles, par adjonctions mesurées de ces huiles à des régimes purifiés (régime Randoin-Lecoq, pour la recherche de la vitamine D antirachitique, et régime Simonnet pour la recherche de la vitamine A de croissance). Une bonne huile de foie de morue commerciale, datant de quelques années (1928), a été prise comme terme de comparaison, pour que les résultats obtenus soient autant que possible du même ordre.

L'activité des huiles examinées, ramenée à 100 par rapport à l'huile de foie de morue utilisée, peut être résumée ainsi qu'il suit :

	Scymnus Lichia.	*Centrina vulpecula.*	*Raja batis.*
Vitamine A de croissance	90	40	30
Vitamine D antirachitique	40	35	25

Les chiffres ci-dessus sont vraisemblablement entachés d'une légère erreur par défaut sous l'action du vieillissement. En ce qui concerne la vitamine antirachitique, ces huiles se sont montrées plus actives que celle du foie d'un poisson osseux, le Merlu ou Colin (*Merlucius Merluccius* Linné) que nous avons examinée antérieurement [1].

En résumé, les poissons cartilagineux peuvent emmagasiner dans leur foie des quantités de vitamines A et D fort appréciables dont la présence ne paraît d'ailleurs influer en aucune façon sur la nature particulière de leur squelette. Au reste l'existence de formations osseuses telles que dents et plaques dermiques dans leur organisme montre qu'ils sont aptes à élaborer du tissu osseux normalement minéralisé.

(1) Mme Randoin, E. André et R. Lecoq, *Journal Pharm. et Chim.*, 7, 8e série, 1928, p. 529.

Les huiles de foies que nous avons essayées peuvent être rangées par ordre d'activités vitaminiques décroissantes ainsi qu'il suit : *Scymnus Lichia*, *Centrina vulpecula* et *Raja batis*. Nos observations concordent avec les indications thérapeutiques fournies par la Pharmacopée française (édition de 1866), au sujet des huiles de foies de squale et de raie dont l'emploi est autorisé comme succédanés de l'huile de foie de morue.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les glucosides des feuilles de Laurier-Rose.* Note de M. G. TANRET, présentée par M. A. Desgrez.

Les glucosides des feuilles de Laurier-Rose (*Nerium Oleander*, Apocynées), entrevus par Lukomski (1861), ont été isolés par Schmiedeberg (1882) : c'est la nériine, soluble dans l'eau et insoluble dans le chloroforme, et l'oléandrine, insoluble dans l'eau et soluble dans le chloroforme. Retrouvée par Leulier dans l'écorce et dans les graines (1912), la nériine fut assimilée à une strophantine et, à cause de son origine botanique, désignée sous le nom de *l*-strophantine. Les recherches suivantes montrent que cette assimilation n'est peut-être pas entièrement justifiée.

Préparation. — Les feuilles, récoltées au cours de l'été, sont traitées par l'alcool, et, après distillation du solvant, précipitées à fond par le sous-acétate de plomb : puis, l'excès de plomb éliminé, on amène le tout en extrait. Celui-ci est alors épuisé par l'acétone qui s'empare des glucosides bruts : on chasse l'acétone et l'on précipite les glucosides, soit par le tanin, soit par les sels neutres : SO^4Mg ou mieux $SO^4(NH^4)^2$. Du précipité de sulfate d'ammoniaque et des glucosides on isole ces derniers par l'alcool absolu : on les purifie par une seconde précipitation aux sels neutres. Les deux glucosides sont alors repris par l'eau qui dissout la nériine : on débarrasse celle-ci de l'oléandrine par des épuisements au chloroforme.

Un kilogramme de feuilles (à 100°) donne environ 5^g de nériine et $0^g,70$ d'oléandrine brute.

NÉRIINE — La nériine se présente sous l'aspect d'une poudre blanc jaunâtre, très amère, non hygrométrique, extrêmement soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, insoluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine. Comme Schmiedeberg, nous n'avons pu l'obtenir cristallisée.

En solution aqueuse ou alcoolique elle a un pouvoir lévogyre : $[\alpha]_D = -32°,5$. Rappelons que la strophantine est dextrogyre : $[\alpha]_D = +30°$ pour la strophantine cristallisée du Kombé, $+20°,6$ pour la strophantine amorphe.

Ses solutions sont neutres au tournesol (celles de strophantine sont légè-

rement acides). Elle a un pouvoir réducteur de 4 pour 100 environ, exprimé en glucose.

La nériine appartient à la classe des glucosides qui, comme ceux de la digitale, précipitent par certains réactifs des alcaloïdes : c'est ainsi qu'en milieu sulfurique elle donne un précipité par l'iodure ioduré de potassium, par l'acide silicotungstique, l'acide phosphotungstique, l'acide phosphomolybdique.

Au contact de SO^4H^2 pur, une goutte d'une solution de nériine à 1/1000e donne une coloration jaune orangé qui vire lentement au rose lilas, coloration rose qu'on obtient immédiatement par oxydation au moyen de vapeurs nitreuses (Leulier) ou de brome. La sensibilité de cette réaction, qui est commune aux strophantines, à l'ouabaïne, est telle qu'on peut déceler la nériine à la dilution de 1/2000e de milligramme. Elle se distingue de la strophantine par l'absence de coloration rose avec la résorcine chlorhydrique (réaction de Richaud), par l'absence de coloration bleue au contact de SO^4H^2 et d'une solution étendue de furfurol (réaction de Pettenkoffer modifiée par Leulier), la coloration allant dans ces deux cas du jaune au brun.

Au cours de la végétation, la nériine subit une oxydation et une hydratation partielles et à la fin de l'automne on n'obtient plus que des échantillons ayant $[\alpha]_D - 22°$ à $- 25°$, et où à l'analyse on trouve un pourcentage de carbone moins élevé que pour la nériine de l'été ($C = 59,55$ au lieu de $62,13$; $H = 8,35$ au lieu de $6,61$).

Hydrolyse. — La nériine, chauffée 2 à 3 heures avec SO^4H^2 à 5 pour 100, se dédouble en donnant une matière brune insoluble, la nérigénine, et une matière soluble sucrée. On a obtenu 48,4 à 53,3 pour 100 de la première, 44,8 à 48,8 pour 100 de la seconde. Il ne se forme pas de produits volatils.

La matière soluble ramenée en extrait et traitée par l'alcool absolu bouillant laisse déposer un sirop qui, sur amorce, cristallise en masse : par son pouvoir rotatoire stable après multarotation, son pouvoir réducteur, son osazone, le sucre obtenu a été identifié au glucose. La strophantine, au contraire, donne par hydrolyse, à côté de la strophantidine, l'éther méthylique du strophantobiose, dédoublable à son tour en une molécule de rhamnose et une molécule de mannose (Feist).

Le glucose est-il le seul produit de dédoublement de la nériine? Après chauffe avec SO^4H^2, le pouvoir rotatoire de la matière soluble est de $[\alpha]_D + 31°,2$ à $31°,8$: par la mesure de son pouvoir réducteur (évalué en glucose) on trouve qu'il serait formé 30 à 32,7 pour 100 de glucose :

comme les produits de dédoublement solubles forment 44,8 à 48,8 pour 100 de la nériine mise en œuvre, on voit que le glucose isolé est accompagné d'un autre corps — sensiblement moitié de son poids — dont le pouvoir rotatoire et le pouvoir réducteur sont moins élevés que ceux du glucose lui-même. Nous ne pouvons jusqu'à présent nous prononcer sur sa nature exacte.

La nériine n'est dédoublable par l'émulsine des amandes qu'avec une extrême lenteur : au bout de cinq mois, 45 pour 100 seulement du glucoside étaient dédoublés. Un peu moins lent est le dédoublement provoqué par le macéré de levure basse et surtout par les ferments de l'*Aspergillus niger :* avec les sucs digestifs de l'Escargot il est au contraire très rapide et est complètement terminé au bout de quatre jours.

La nérigénine obtenue par hydrolyse sulfurique a un pouvoir rotatoire dextrogyre élevé : $[\alpha]_D = +100°$ (solution à 1 pour 100 dans l'alcool à 95°) : celle obtenue par hydrolyse diastasique (suc d'escargot, *Aspergillus niger*) en est au contraire dépourvue. La nériine donne donc deux aglucones différentes suivant son mode de dédoublement.

En dépit des chiffres d'analyse et des résultats de la cryoscopie, l'état amorphe de la nériine, la part d'inconnu (15 pour 100) qui subsiste dans ses produits de dédoublement, interdisent d'essayer pour elle l'établissement d'une formule.

Oléandrine. — L'oléandrine brute telle que nous l'avons préparée — et d'où Tauber et Zellner (1926) ont isolé deux glucosides cristallisés, mais dont le sucre de dédoublement restait indéterminé — est faiblement lévogyre : $[\alpha]_D = -5°$ environ. Par hydrolyse sulfurique elle donne un produit amorphe et un sucre qui a été obtenu cristallisé et identifié en glucose.

En résumé, la nériine du Laurier-Rose (nérioloside) forme une individualité chimique distincte : son pouvoir rotatoire lévogyre, ses réactions de coloration, le glucose qui prend naissance au cours de son dédoublement, la différencient nettement des glucosides des strophantus : à ce titre il semble bon de la désigner et de l'étudier sous le nom que Schmiedeberg lui avait primitivement donné.

MICROBIOLOGIE. — *Culture de formes invisibles du spirochète des poules.* Note de MM. **E. Marchoux** et **V. Chorine**, présentée par M. E. Roux.

Nous avons montré ([1]) qu'une poule qui a été piquée par des *Argas persicus* et, qui 12 heures après, présente une élévation de température d'un à deux degrés, a dans son sang un virus invisible capable, par inoculation, de donner la spirochétose à des poules qui le reçoivent. Il nous a été permis de voir que cette virulence du sang avant apparition de tout organisme spiralé existait même en l'absence d'indication thermométrique de l'infection.

Il nous a paru intéressant de chercher à obtenir une culture de spirochètes en milieu artificiel, à partir de ce sang vide d'éléments pathogènes perceptibles. A cet effet nous avons étudié et fait étudier la valeur du milieu de culture à employer. Nous sommes ainsi parvenus à obtenir un liquide composé dans lequel les spirochètes vivent et se multiplient sans difficulté. Mais toutes les tentatives faites pour isoler un spirochète du sang virulent et dépourvu d'éléments pathogènes visibles sont demeurées infructueuses. Pendant très longtemps nous nous sommes bornés à rejeter ces tubes où rien ne poussait et à recommencer l'expérience.

Mais dans ces derniers temps, nous avons pensé inoculer le contenu de ces tubes où ni l'examen sur fond noir, ni la coloration par le violet de gentiane, ni la nitratation par la méthode de Fontana ne permettaient de reconnaître la présence d'un micro-organisme quelconque. Notre étonnement fut grand de voir la température de la poule d'expérience s'élever et des spirochètes apparaître au troisième jour dans le sang de cet animal. Les premiers tubes furent repiqués à raison de 3 gouttes pour 5^{cm^3} et le troisième passage, le 5 février, réussit à infecter une poule en 48 heures. Le cinquième passage, le 10 février, provoqua l'apparition de spirochètes dans le sang de la poule inoculée au bout de 39 heures.

Ces éléments ultramicroscopiques ne traversent pas la bougie Chamberland. En général le lavage des globules par l'eau physiologique ou l'eau citratée débarrassent si bien les cellules de toute trace de virus que les poules qui les ont reçues ne présentent, à une seconde inoculation virulente, aucune trace d'immunité.

([1]) E. Marchoux et V. Chorine. *Le sang des poules piquées par les Argas est virulent en l'absence de spirochètes apparents.* (*C. R. Soc. Biol.*, 104, 1930. p. 259).

Ainsi un liquide de culture dépourvu d'éléments visibles mais non filtrables est susceptible de donner la spirochétose aux poules qui le reçoivent, et ce liquide paraît augmenter de virulence au fur et à mesure des passages de tube à tube. Il né peut être question de transport de l'un à l'autre tube des éléments virulents du sérum, car au cinquième passage le matériel d'ensemencement équivalait à 3^{cm^3} de virus répandu dans une masse énorme de liquide.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Le chien réservoir de virus de la fièvre boutonneuse*. Note [1] de M. **P. Durand**, transmise par M. Ch. Nicolle.

La question du réservoir de virus de la fièvre boutonneuse se posa, au point de vue expérimental, dès que la transmission de la maladie à l'homme eut été démontrée par P. Durand et E. Conseil. Leurs premières recherches ne réussirent pas à mettre en évidence l'infection des chiens parasités, vivant au contact des malades. De nombreuses tentatives, faites ultérieurement à l'Institut Pasteur de Tunis, échouèrent de même.

G. Blanc et J. Caminopetros inoculèrent à de jeunes chiens du sang de malade ou des tiques broyées. Le sang de ces animaux ne se montra jamais virulent, pour l'homme, non plus que des tiques gorgées sur eux. De leurs nombreuses expériences, G. Blanc et J. Caminopetros concluent « que le chien n'est ni sensible ni réceptif au virus de la fièvre boutonneuse et qu'il ne peut jouer un rôle de réservoir pour la conservation du virus et la propagation de la maladie ».

On fut alors conduit, pour expliquer la conservation du virus, à invoquer sa transmission héréditaire chez le parasite (G. Blanc et J. Caminopetros) ou à considérer comme réservoirs certains rongeurs, sensibles à l'infection expérimentale : le spermophile, la souris (G. Blanc et J. Caminopetros), la gerbille, le rat (P. Durand et J. Laigret). La transmission héréditaire joue certainement un rôle important dans la conservation du virus; il est peu probable qu'elle puisse y suffire à elle seule.

L'importance des rongeurs apparaît moins grande quand on observe attentivement le parasitisme des chiens par les tiques. On peut se convaincre alors que la plus grande partie des Rhipicéphales qu'ils portent ont dû se gorger, à tous leurs stades, sur des animaux de cette espèce (présence sur le chien de larves attachées, fréquence dans les chenils d'amas parfois considérables de larves gorgées ou de jeunes nymphes venant de

[1] Séance du 29 février 1932

muer). Si bien que la plupart des tiques, amenées à l'homme par le voisinage du chien, ont vraisemblablement vécu, depuis des générations, sur l'espèce canine.

Les échecs expérimentaux antérieurs peuvent s'expliquer par la presque impossibilité où se trouve un chien, dans un pays à Rhipicéphales, d'échapper à ce parasite, en dehors des mois les plus froids de l'année; ils s'expliquent aussi par la fréquence extrême du virus chez la tique.

La réceptivité du chien au virus boutonneux est démontrée par l'expérience suivante :

Deux chiens âgés d'un mois et demi à deux mois, nés en hiver et conservés dès leurs premiers jours à l'abri de l'atteinte des Rhipicéphales, sont inoculés sous la peau : l'un avec 90 tiques, l'autre avec 60 tiques lavées et broyées. Il s'agit de *Rhipicephalus sanguineus* mâles et femelles, non gorgés, provenant de la fourrière de Tunis.

Aucun symptôme apparent, aucune élévation thermique ne suivent cette inoculation.

Au bout de 10 jours, on prélève, sur chacun de ces chiens, par ponction veineuse, 25^{cm^3} de sang. Le mélange des deux sangs est citraté et inoculé sous la peau du dément précoce N. V.

Observation. — N. V. conserve pendant onze jours une température subfébrile, due probablement à la toxicité propre au sang de chien. Le 12e jour, ascension thermique à 39° le matin, à 40°,2 le soir, avec céphalée et douleurs articulaires. Quelques éléments éruptifs apparaissent ce jour même. Le lendemain et les jours suivants, l'éruption s'étend et s'affirme avec ses caractères et ses localisations habituels (notamment aux paumes et aux plantes). La fièvre dure 7 jours et l'infection s'achève sans incident.

Le virus boutonneux est donc capable d'évoluer chez le chien *sous forme inapparente*. Le sang de chien, ainsi infecté, se montre d'une virulence au moins égale à celle du sang d'un homme atteint de fièvre boutonneuse.

Les échecs, éprouvés constamment jusqu'ici dans l'étude de la réceptivité du chien à ce virus, n'ont d'autre explication qu'une immunité quasi constante de cet animal en pays à Rhipicéphales, immunité acquise par une infection antérieure.

L'expérimentation sur des chiens, provenant de régions indemnes de Rhipicéphales, en apportera facilement la preuve.

A $16^h 5^m$ l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à $16^h 30^m$.

E. P.

ERRATA.

(Séance du 8 février 1932.)

Note de M. G. *Nadjakoff*, Sur les formules des trois électromètres à torsion :

Page 547, ligne 12, *au lieu de* $\sum^{\sigma}$, *lire* $\sum^{6}$.

Page 549, ligne 15, *au lieu de* $-\partial F_{31}/\partial v = +\partial F_{32}/\partial v = \ldots$,
lire $-\partial F_{31}/\partial \zeta = +\partial F_{32}/\partial \zeta = \ldots$

(Séance du 11 janvier 1932.)

Note de M. N. *Aronszajn*, Sur les décompositions des fonctions uniformes :

Page 155, ligne 12, *au lieu de* différents, *lire* différentes; ligne 13, *au lieu de* système, *lire* systèmes.

Page 156, ligne 11, *au lieu de* et $\varphi_2(z)$ resp., *lire* et $\varphi_1(z)$ resp.; ligne 12, *au lieu de* donc si $F_1 F_2 \ldots$, *lire* donc si F_1 et $F_2 \ldots$; ligne 24 (sous le sigma), *au lieu de* $K = 1$, *lire* $k = 1$; ligne 25, *au lieu de* $L_1, \ldots, L'_x$, *lire* $L'_1, \ldots, L'_x$; ligne 35. *au lieu de* plan P_x, *lire* plan P_z.

(Séance du 22 février 1932.)

Note de MM. *F. Vlès* et *A. de Coulon*, Sur une intervention des conditions électrostatiques dans l'apparition de certains cancers spontanés :

Page 750, en note, *lire* la date de présentation de cette Note (¹) à l'Académie, qui a été omise :

(1) Séance du 15 février 1932.